



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Otrzymywanie żywic rezolowych z udziałem katalizatorów aminowych : kinetyka reakcji oraz modelowanie właściwości produktów

**Author:** Magdalena Cygan

**Citation style:** Cygan Magdalena. (2019). Otrzymywanie żywic rezolowych z udziałem katalizatorów aminowych : kinetyka reakcji oraz modelowanie właściwości produktów. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersytet śląski

Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii

Instytut Chemii

Zakład Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy

OTRZYMYWANIE ŻYWIC REZOLOWYCH  
Z UDZIAŁEM KATALIZATORÓW AMINOWYCH:  
KINETYKA REAKCJI ORAZ  
MODELOWANIE WŁAŚCIWOŚCI PRODUKTÓW

ROZPRAWA DOKTORSKA

MGR INŻ. MAGDALENA CYGAN

PROMOTOR PRACY:

PROF. ZW. DR HAB. INŻ. STANISŁAW KROMPIEC

PROMOTOR POMOCNICZY PRACY:

DR INŻ. MARIUSZ SZEMIEN

KATOWICE 2019

*Pragnę serdecznie podziękować*

*Panu **prof. zw. dr hab. inż. Stanisławowi Krompcowi**  
za opiekę naukową, cierpliwość, wyrozumiałość i nieocenioną pomoc  
w trakcie przygotowywania niniejszej rozprawy doktorskiej.*

*Panu **dr inż. Mariuszowi Szmieniowi**,  
bez pomocy którego ta praca nigdy by nie powstała,  
za wiarę w moje możliwości nawet wtedy, kiedy sama w siebie wątpiłam.  
Miałam w życiu ogromne szczęście, że mogłam realizować się zawodowo  
pod okiem tak wspaniałego specjalisty, ale przede wszystkim,  
że mogłam współpracować z takim Człowiekiem.*

***Mamie** za wsparcie, troskę oraz nigdy niegasnącą wiarę we mnie.*

## SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ.....	1
1 WSTĘP .....	3
2 UZASADNIENIE WYBORU TEMATYKI BADAŃ .....	3
3 CEL PRACY .....	5
4 CZĘŚĆ LITERATUROWA .....	8
4.1 SUROWCE .....	8
4.1.1 FENOLE .....	8
4.1.2 ALDEHYDY .....	9
4.2 KATALIZATORY SYNTEZY ŻYWIC TYPU REZOLOWEGO .....	10
4.2.1 KATALIZATORY AMINOWE .....	11
4.3 ŻYWICE FENOLOWO-FORMALDEHYDOWE .....	13
4.3.1 RYS HISTORYCZNY .....	13
4.3.2 WŁAŚCIWOŚCI.....	15
4.3.3 PRODUKCJA, KONSUMPCJA I KIERUNKI ZASTOSOWAŃ .....	15
4.3.4 OTRZYMYWANIE I PODZIAŁ .....	19
4.4 ŻYWICE REZOLOWE.....	20
4.4.1 MECHANIZM REAKCJI OTRZYMYWANIA ŻYWIC REZOLOWYCH .....	22
4.4.2 WPŁYW KATALIZATORÓW NA STRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI ŻYWIC REZOLOWYCH .....	30
4.4.3 KINETYKA REAKCJI OTRZYMYWANIA ŻYWIC REZOLOWYCH.....	34
4.5 METODY PLANOWANIA EKSPERYMENTU .....	39
4.5.1 HISTORIA.....	39
4.5.2 WPROWADZENIE.....	39
4.5.3 RODZAJE PLANÓW EKSPERYMENTU .....	40
4.5.4 ETAPY BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH.....	42
5 CZĘŚĆ BADAWCZA.....	46
5.1 TECHNIKI I METODY ANALITYCZNE .....	47
5.2 BADANIA WSTĘPNE .....	47
5.3 DOŚWIADCZENIA PLANOWANE Z UDZIAŁEM TRIETYLOAMINY.....	50
5.4 SYNTEZY Z UDZIAŁEM KATALIZATORÓW KLASYCZNYCH I AMINOWYCH ..	72
5.5 SYNTEZY Z UDZIAŁEM UKŁADÓW KATALITYCZNYCH.....	77

5.6	BADANIA KINETYCZNE.....	80
5.6.1	STAŁA SZYBKOŚCI REAKCJI.....	80
5.6.1.1	KATALIZATORY KLASYCZNE I AMINOWE.....	82
5.6.1.2	UKŁADY KATALITYCZNE.....	105
5.6.2	MODELE KINETYCZNE UBYTKU STĘŻEŃ FENOLU ORAZ FORMALDEHYDU W CZASIE SYNTEZY .....	125
5.6.3	ZMIANY STĘŻEŃ MONO-, DI- I TRIHYDROKSYMETYLOFENOLI W CZASIE SYNTEZY .....	143
6	CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	160
6.1	WYKAZ STOSOWANYCH ODCZYNNIKÓW .....	160
6.2	METODYKA PROWADZENIA SYNTEZ.....	160
6.3	TECHNIKI I METODY ANALITYCZNE.....	162
6.3.1	OZNACZANIE ZAWARTOŚCI CZĘŚCI NIELOTNYCH.....	162
6.3.2	OZNACZANIE CZASU ŻELOWANIA .....	163
6.3.3	OZNACZENIE LEPKOŚCI .....	163
6.3.4	OZNACZANIE ZAWARTOŚCI FORMALDEHYDU .....	163
6.3.4.1	METODA MIRECZKOWA .....	163
6.3.4.2	METODA HPLC.....	164
6.3.5	IDENTYFIKACJA HYDROKSYMETYLOFENOLI METODĄ HPLC/MS.....	167
6.3.6	OZNACZANIE ZAWARTOŚCI FENOLU ORAZ HYDROKSYMETYLOFENOLI METODĄ HPLC.....	168
7	PODSUMOWANIE .....	171
8	DOROBEK NAUKOWY.....	176
9	BIBLIOGRAFIA.....	179

## WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

PhOH	Fenol
CH <sub>2</sub> O	Formaldehyd
2-HMP	2- hydroksymetylofenol
4-HMP	4- hydroksymetylofenol
2,4-DHMP	2,4-dihydroksymetylofenol
2,6-DHMP	2,6-dihydroksymetylofenol
2,4,6-THMP	2,4,6 -trihydroksymetylofenol
Σ(PhHMP)	Sumaryczna zawartość PhOH, 2-HMP, 4-HMP, 2,4-DHMP, 2,4,6-THMP
Układ katalityczny	Bazowy katalizator aminowy (TEA 0,03 mol/mol PhOH) + kokatalizator będący inną aminą (0,005 mol/mol PhOH)
TEA	Trietyloamina
1,2-EDA	1,2-etanodiamina
1,3-PDA	1,3-propanodiamina
1,6-HDA	1,6-heksanodimina
N,N'-DEEDA	N,N'-dietyloetylenodiamina
N,N-DEEDA	N,N-dietyloetylenodiamina
1,2-CHDA	1,2-cykloheksanodiamina
DETA	Dietylenotriamina
DPTA	Dipropylenotriamina
N,N-DMDPTA	N,N-dimetylodipropylenotriamina
TETA	Trietylenotetraamina
HMTA	Heksametylenotetramina
NH <sub>3</sub>	Amoniak (wodny roztwór 25%)
NaOH	Wodorotlenek sodu (wodny roztwór 50%)
o-	Pozycja orto-
p-	Pozycja para-
IRAC	International Agency for Research on Cancer - Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem
EPA	Environmental Protection Agency - Agencja Ochrony Środowiska
NCI	National Cancer Institute- Narodowy Instytut Nowotworów
ECHA	European Chemicals Agency - Europejska Agencja ds. Chemikaliów
HMTA	heksametylenotetramina
<sup>13</sup> C NMR	Magnetyczny rezonans jądrowy węgla <sup>13</sup> C

2,4-DNHP	2,4-dinitrofenylohydrazyna
QM	Produkt chinoidalny
DTG	Termograwimetria różnicowa
TG	Termograwimetria
SN <sub>2</sub>	Substytucja Nukleofilowa dwucząsteczkowa
DFT	Density Functional Theory - Teoria funkcjonału gęstości
HPLC	Wysokosprawna chromatografia cieczowa
UV/VIS-DAD	Detekcja UV/VIS z matrycą diodową
MS	Detekcja spektrometrii mas
FTIR	Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
E1cb	Eliminacja jednocząsteczkowa katalizowana zasadą

# 1 WSTĘP

Przedmiotem badań w niniejszej dysertacji były żywice fenolowo-formaldehadowe, należące do grupy kondensacyjnych tworzyw sztucznych, otrzymywanych w reakcji fenolu z formaldehydem w obecności katalizatorów zasadowych. Mimo, iż od pierwszej syntezy wyżej wspomnianych żywic upłynęło ponad 100 lat współczesne produkty tego typu są ciągle ważnym elementem chemii i technologii polimerów. Głównymi zaletami termoutwardzalnych żywic jest ich odporność chemiczna, odporność na warunki atmosferyczne, odporność termiczna i wytrzymałość mechaniczna. Utwardzona żywica fenolowa, wykazuje minimalne odkształcenia pod wpływem obciążeń mechanicznych, zapewniając sztywność, niezbędną do utrzymania integralności strukturalnej i stabilności wymiarowej wyrobów, w skład których wchodzi [1-3]. Między innymi, dzięki tym cechom żywice fenolowe posiadają bardzo szerokie spektrum zastosowań. Wykorzystywane są m. in. do produkcji materiałów ciernych i ściernych, form i rdzeni w przemyśle odlewniczym, wyrobów elektroizolacyjnych, wyrobów termoizolacyjnych z wełny mineralnej i włókna szklanego, tworzyw spienionych, tworzyw warstwowych, spoiw stosowanych w przemyśle meblarskim, klejów, farb oraz innych wyrobów powszechnego użytku [4-7]. Rynek żywic fenolowych to w dalszym ciągu intensywnie rozwijający się segment krajowej i światowej gospodarki. O istotności żywic fenolowych w obszarze tworzyw sztucznych świadczyć może fakt, iż ich światowa produkcja w roku 2014 kształtowała się na poziomie 3,3 mln ton, a prognozy przewidują jej wzrost do prawie 4 mln ton w roku 2019 [8]. W Polsce największym producentem żywic fenolowych jest firma LERG S.A., jednak powstają również nowe instalacje przemysłowe, jedną z nich jest instalacja żywic rezolowych firmy Pfeiderer Silekol sp. z o. o., zlokalizowana na terenie Zakładów Azotowych w Kędzierzynie-Koźlu, o łącznej zdolności produkcyjnej 47 500 ton/rok.

## 2 UZASADNIENIE WYBORU TEMATYKI BADAŃ

Żywice rezolowe ze względu na swoje właściwości aplikacyjne oraz stosunkowo niską cenę znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. W procesach przetwórczych, w wyniku działania wysokich temperatur, są one utwardzane, co powoduje emisję do środowiska szkodliwych składników, głównie formaldehydu



oraz fenolu i jego hydroksymetylowych pochodnych [9-10]. Formaldehyd sklasyfikowany jako substancja rakotwórcza (kat. 1B) i mutagenna (kat. 2) wykazuje działanie szkodliwe dla zdrowia ludzkiego. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 24.07.2012 „W sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy” aby produkt, w tym również żywice, został sklasyfikowany jako produkt nieszkodliwy zawartość formaldehydu nie może przekraczać 0,1%.

Motywacją do przeprowadzenia badań będących przedmiotem niniejszej rozprawy był wymóg ograniczenia zawartości szkodliwych substancji w żywicach fenolowo-formaldehydowych, uwalniających się do atmosfery podczas wysokotemperaturowych procesów przetwórczych oraz coraz to wyższe wymagania rynkowe (proekologiczne) stawiane producentom żywic. Końcowe właściwości, w tym także skład chemiczny żywic fenolowo-formaldehydowych, zależą od takich czynników jak: temperatura i czas syntezy, stosunek molowy reagentów oraz rodzaj i ilość katalizatora [11-13]. Szczególnie ten ostatni jest istotnym czynnikiem wpływającym na mechanizm i kinetykę reakcji oraz zawartość nieprzereagowanych substratów tj. fenolu i formaldehydu oraz powstawanie mono-, di- i trihydroksymetylowych pochodnych fenolu. Zastosowanie w syntezie żywic rezolowych dotychczas niestosowanych katalizatorów pozwolić może na uzyskanie produktów o istotnie obniżonej zawartości niepożądanych składników przy zachowaniu wymaganych właściwościach aplikacyjnych, co przyczyni się do zmniejszenia problemu emisji substancji szkodliwych do środowiska naturalnego, a także do środowiska pracy. Przeprowadzenie badań kinetycznych, w tym wyznaczenie stałych szybkości reakcji podyktowane było również aspektem praktycznym - stałe te są cennymi parametrami dla inżynierów przy projektowaniu przemysłowych układów reakcyjnych. Ponadto poznanie przebiegu reakcji w czasie dostarcza wiedzy, która pozwolić może na skrócenie wymaganego czasu syntezy, co w przypadku produkcji przemysłowej bezsprzecznie wpływa pozytywnie na ekonomikę procesu.

### 3 CEL PRACY

Zasadniczym celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu katalizatorów aminowych i układów katalitycznych składających się z wytypowanego w ramach badań wstępnych bazowego katalizatora aminowego tj. trietyloaminy (TEA) i kokatalizatora będącego inną aminą na przebieg syntezy żywic rezolowych oraz możliwość obniżenia w produkcie finalnym zawartości nieprzereagowanego formaldehydu, fenolu oraz jego mono-, di- i trihydroksymetylowych pochodnych, do minimalnego poziomu, przy którym żywica zachowuje wymagane właściwości aplikacyjne. W dysertacji przeplatają się elementy z obszaru badań podstawowych z wątkami typowymi dla badań stosowanych, związanymi z przemysłowym otrzymywaniem żywic fenolowych. Do badań mających na celu ograniczenie zawartości składników żywicy ulatniających się w wysokotemperaturowych procesach przetwórczych wytypowano żywice przeznaczone do produkcji tworzyw warstwowych. Żywice te otrzymywane są przy niskim stosunku molowym  $\text{PhOH} : \text{CH}_2\text{O} = (1,0 : 1,0 \div 1,3)$  i charakteryzują się przede wszystkim niską lepkością ( $< 600 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) oraz stosunkowo wysoką zawartością lotnych składników, w tym szkodliwych.

Szczegółowe cele pracy przedstawiają się następująco:

- określenie parametrów syntezy pozwalających na uzyskanie żywicy rezolowej o odpowiednich właściwościach fizykochemicznych, przede wszystkim o niskiej zawartości nieprzereagowanego formaldehydu i fenolu ( $< 10\%$ ) oraz jego hydroksymetylowych pochodnych ( $< 20\%$ ), przy zachowaniu wymaganych właściwości aplikacyjnych;
- zbadanie wpływu katalizatorów aminowych na przebieg syntezy oraz na zawartość nieprzereagowanego fenolu i formaldehydu i na zawartość mono-, di- i trihydroksymetylowych pochodnych fenolu, jak również na właściwości fizykochemiczne i aplikacyjne produktów końcowych;
- określenie wpływu zastosowanych układów katalitycznych\* (składających się z bazowego katalizatora aminowego i kokatalizatora będącego inną aminą) na przebieg syntezy i na zawartość nieprzereagowanego fenolu i formaldehydu oraz

---

\* Opis znajduje się w wykazie skrótów i oznaczeń

mono-, di- i trihydroksymetylowych pochodnych fenolu, jak również na właściwości fizykochemiczne i aplikacyjne produktów końcowych;

- zbadanie kinetyki reakcji dla wybranych katalizatorów aminowych oraz układów katalitycznych - wyznaczenie stałych szybkości reakcji, określenie współczynników ogólnego modelu kinetycznego opisującego zmiany stężeń fenolu i formaldehydu w funkcji czasu jak również określenie przebiegów zmian stężeń poszczególnych hydroksymetylofenoli w czasie syntez;
- określenie wpływu budowy katalizatorów aminowych (np. ilości grup aminowych i ich rzędowości, długości łańcucha węglowego) na stałe szybkości reakcji;
- określenie wpływu zastosowanych układów katalitycznych (synergiczny, konkurencyjny, antagonistyczny) na stałe szybkości reakcji;

Aspektem praktycznym pracy jest istotne ograniczenie emisji formaldehydu, fenolu i jego hydroksymetylowych pochodnych do środowiska pracy, a także do środowiska naturalnego, podczas wysokotemperaturowych procesów przetwórczych (utwardzanie, suszenie), co wpłynie korzystnie na ich stan. Kolejnym istotnym elementem pracy są badania zmian stężenia substratów w czasie syntezy, dzięki którym możliwe było wyznaczenie stałych szybkości reakcji oraz określenie zależności funkcyjnych ubytków fenolu i formaldehydu w czasie syntezy. Umożliwiają one nie tylko wykazanie różnic w przebiegu reakcji w zależności od zastosowanego katalizatora, co odzwierciedla się w wyliczonych wartościach stałych szybkości reakcji, ale przede wszystkim stanowią źródło cennej wiedzy, użytecznej na etapie projektowania reaktorów przemysłowych, a szczególnie układów grzewczo-chłodzących. Zastosowanie nowych katalizatorów i układów katalitycznych przyczynić się może również do skrócenia wymaganego czasu syntezy, co w przypadku produkcji przemysłowej, gdzie niebagatelny wpływ na cenę produktu mają koszty energii, bezsprzecznie zwiększy ekonomikę procesu. Ponadto wiedza ta, ze względu na efekty energetyczne obserwowane podczas syntezy żywic rezolowych, ma niebagatelne znaczenie dla kontroli i bezpieczeństwa procesu technologicznego.

**Uzyskane wyniki badań kinetycznych zostały już wykorzystane przez inżynierów podczas projektowania (na etapie bilansów ciepła i założeń dla reaktorów i układów chłodzących) powstającej instalacji żywic rezolowych**

**w firmie Pfeiderer Silekol sp. z o. o. Po uruchomieniu instalacji wyniki badań kinetycznych umożliwią opracowanie algorytmów do automatyzacji i kontroli przebiegu procesu syntezy żywic, zapewniających uzyskanie produktów o oczekiwanych i powtarzalnych właściwościach.**

## 4 CZĘŚĆ LITERATUROWA

W tej części dysertacji omówiono wpierw surowce oraz katalizatory stosowane do produkcji żywic fenolowo-formaldehydowych, następnie przedstawiono rys historyczny, właściwości oraz produkcję, konsumpcję i kierunki zastosowań fenoplastów. W kolejnej części przedstawiono otrzymywanie i podział żywic fenolowo-formaldehydowych, żywice rezolowe oraz mechanizm i kinetykę reakcji ich otrzymywania.

### 4.1 SUROWCE

#### 4.1.1 FENOLE

Z punktu widzenia produkcji żywic fenolowych największe znaczenie ma najprostszy przedstawiciel tej grupy czyli fenol (hydroksybenzen). Według raportu IHS Markit światowa produkcja fenolu w roku 2014 wyniosła 9 548 000 ton. Blisko połowa tej ilości fenolu stanowi surowiec do produkcji bisfenolu A, a prawie 30% znalazło zastosowanie w procesach otrzymywania żywic fenolowych [14].

Fenol jest sklasyfikowany jako substancja toksyczna oraz żrąca. Może on ulegać wchłanianiu przez płuca, z przewodu pokarmowego i przez skórę, w tym także w postaci par. Wykazuje również silne działanie drażniące na skórę - w miejscu kontaktu występuje zazwyczaj zaczerwienienie, stany zapalne, wypryski i martwica skóry. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC), będąca organem doradczym Światowej Organizacji Zdrowia, stwierdziła w 1999 r., że dowody działania rakotwórczego fenolu u ludzi i zwierząt są niewystarczające i zaliczyła go do grupy 3 (czynnik niemożliwy do klasyfikacji z punktu widzenia działania rakotwórczego u ludzi) [15]. Podobnie Agencja Ochrony Środowiska (EPA) – agencja federalna Stanów Zjednoczonych działająca w celu ochrony zdrowia ludzkiego oraz środowiska naturalnego zaklasyfikowała fenol do grupy D - nie podlega klasyfikacji jako czynnik rakotwórczy dla ludzi, na podstawie braku danych dotyczących działania rakotwórczego u ludzi i zwierząt [16].

W kontekście żywic fenolowych narażenie zawodowe na fenol występuje głównie podczas ich wysokotemperaturowych procesów przetwórczych. Emisja fenolu do środowiska pracy i atmosfery jest proporcjonalna do jego stężenia, którego zawartość w żywicach wynosi zazwyczaj od 0,1% do 15%. Najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) dla fenolu wynosi 7,8 mg/m<sup>3</sup> [17], jednakże w warunkach przetwórczych żywic

fenolowych wartości te zazwyczaj nie są osiągalne, głównie ze względu na jego częściowe klatratowanie w trójwymiarowej strukturze utwardzonej żywicy .

#### 4.1.2 ALDEHYDY

Z punktu widzenia produkcji żywic fenolowych najistotniejsze znaczenie ma formaldehyd (metanal, aldehyd mrówkowy). Wg raportu IHS Markit światowa produkcja formaldehydu, w przeliczeniu na jego 37% wodny roztwór, w roku 2015 wyniosła 45 628 000 ton. Nieco ponad połowa tej ilości stanowi surowiec do produkcji żywic mocznikowo-formaldehadowych, a ok. 10% znalazło zastosowanie w procesach otrzymywania żywic fenolowo-formaldehadowych [18].

Formaldehyd niewątpliwie należy do substancji silnie drażniących, jego opary działają drażniąco na spojówki oczu i błony śluzowe dróg oddechowych przy stężeniach  $>1$  ppm, a jego dławiący zapach jest odczuwalny przez większość ludzi przy stężeniu  $<1$  ppm. [19] Pomimo, iż krótkoterminowe skutki zdrowotne ekspozycji na formaldehyd były dobrze znane od dawna, niewiele było wiadomo na temat jego potencjalnego, długofalowego wpływu na zdrowie ludzkie. W 1987 r. EPA zaklasyfikowała formaldehyd jako prawdopodobny czynnik rakotwórczy dla ludzi w warunkach niezwykle wysokiej lub długotrwałej ekspozycji [20]. W czerwcu 2004 r. Światowa Organizacja Zdrowia i IARC dokonały reklasyfikacji formaldehydu z substancji prawdopodobnie rakotwórczej dla ludzi (grupa 2A) na substancję rakotwórczą dla ludzi (grupa 1) [21]. Reklasyfikacja ta opierała się głównie na wynikach badań Narodowego Instytutu Nowotworów (NCI), organu rządowego Stanów Zjednoczonych, przeprowadzonych wśród pracowników narażonych zawodowo na formaldehyd, które wykazały, iż długotrwała ekspozycja na formaldehyd zwiększa ryzyko zachorowań na raka nosogardzieli i na białaczkę [22]. W 2011 r. Europejska Agencja ds. Chemikaliów (ECHA) poddała pod publiczne konsultacje nową zharmonizowaną klasyfikację i oznakowanie dla formaldehydu z uwzględnieniem działania mutagennego i rakotwórczego. Od dnia 1 kwietnia 2015 na terenie Unii Europejskiej obowiązuje Rozporządzenie Komisji (UE) Nr 605/2014 z dnia 5 czerwca 2014 r., w celu dostosowania do postępu naukowo-technicznego, rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin [23]. Wprowadziło ono następujące zmiany dla formaldehydu: w oparciu o odpowiednie dowody,

rakotwórczość substancji kategorii 2 (Carc. 2 H351) została zmieniona na wyższą kategorię 1B (Carc. 1B H350), dodatkowo także przypisano mu działanie mutagenne kategorii 2 (Muta. 2 H341). Jako przykład zmian wprowadzonych niniejszym rozporządzeniem warto wskazać, iż obecność formaldehydu w stężeniu większym lub równym 1% spowoduje zaklasyfikowanie całego produktu jako mutagennego kategorii 2, natomiast w przypadku stężenia  $\geq 0,1\%$  jako rakotwórczego kategorii 1B. Bez wątpienia wszelkie zmiany w klasyfikacji formaldehydu to efekt dążenia do zapewnienia jak najwyższego poziomu bezpieczeństwa użytkowników oraz dbałości o środowisko naturalne.

## 4.2 KATALIZATORY SYNTEZY ŻYWIC TYPU REZOLOWEGO

Rodzaj katalizatora wywiera istotny wpływ na przebieg reakcji i strukturę otrzymanej żywicy rezolowej, a tym samym na jej właściwości fizykochemiczne, mechaniczne i aplikacyjne. W syntezie żywic fenolowo-formaldehydowych typu rezolowego, które są przedmiotem niniejszej pracy, najczęściej stosowane są katalizatory silnie zasadowe takie, jak wodorotlenki metali alkalicznych np. NaOH, KOH i LiOH. Do często stosowanych katalizatorów zaliczyć należy również wodorotlenki metali grupy II, np.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  oraz węglany i tlenki, np.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , CaO, MgO [4-5, 24-30]. Rzadziej stosuje się czwartorzędowe sole i wodorotlenki amoniowe, których aktywność katalityczna jest niższa niż aktywność wodorotlenku sodu czy innych wodorotlenków alkalicznych [31]. Ze względu na strukturę chemiczną żywic (wysoka zawartość izomerów orto-) w niektórych zastosowaniach (odlewnictwo) stosowane są sole metali przejściowych, np. octan cynku [3, 32]. Często stosowanym katalizatorem zasadowym jest również amoniak, a także aminy trzeciorzędowe, np. trietyloamina oraz trietanolamina [4, 6-7, 9, 11-12, 25, 33].

Wodorotlenek sodu, będący najpopularniejszym katalizatorem syntezy żywic rezolowych, zazwyczaj stosowany jest w ilości nieprzekraczającej jednego mola na mol fenolu, co odpowiada ok. 10% masowym w ciekłej żywicy rezolowej. Wartość pH typowej żywicy (otrzymanej w procesie katalizowanym wodorotlenkiem sodu) mieści się w zakresie 8÷13. Katalizator ten pozwala na wytworzenie jonów fenolanowych umożliwiających otrzymanie produktu rozpuszczalnego w wodzie i jednocześnie o możliwie wysokim stopniu skondensowania, przy zachowaniu

odpowiednich właściwości reologicznych, co pozwala na praktyczne stosowanie produktu w wielu gałęziach przemysłu [6, 34]. Im wyższa zawartość alkaliów w żywicy, tym wyższy możliwy do uzyskania stopień kondensacji żywicy, a co z tym związane większa jej reaktywność i krótszy czas utwardzania. Jednakże wysoka zawartość alkaliów w żywicy powoduje pogorszenie niektórych właściwości aplikacyjnych i mechanicznych tj. stabilności podłużnej, pęcznienia, absorpcji wody czy odporności na pękanie [35].

W syntezie żywic do specjalistycznych zastosowań (np. żywice impregnacyjne do laminatów elektroizolacyjnych) stosowane są głównie amoniak i/lub trietyloamina. Uważa się, że żywice otrzymywane na bazie amoniaku wykazują budowę zbliżoną do liniowej [36]. Amoniak nie jest katalizatorem pozbawionym wad bowiem uzyskiwane w jego obecności produkty charakteryzują się stosunkowo niskim stopieniem przereagowania substratów, zarówno fenolu jak i formaldehydu [9].

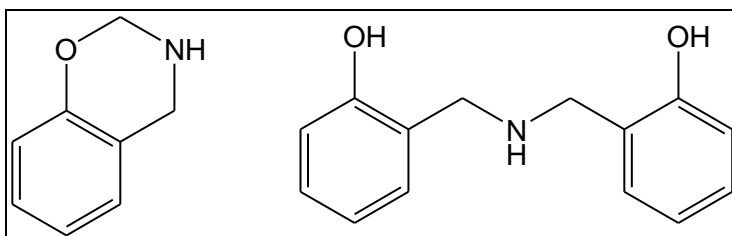
#### 4.2.1 KATALIZATORY AMINOWE

Żywice rezolowe będące przedmiotem badań w ramach niniejszej pracy stosowane są głównie do wytwarzania laminatów dekoracyjnych i elektroizolacyjnych. Tego typu żywice otrzymywane są w obecności katalizatorów aminowych przede wszystkim - trietyloaminy bądź amoniaku. Zaletą żywic otrzymanych z ich udziałem jest brak pozostałości nieorganicznej po prażeniu, co ma istotne znaczenie np. przy produkcji laminatów elektroizolacyjnych, gdzie wyeliminowanie jonów z żywicy jest warunkiem koniecznym jej zastosowania w tej branży. Niewątpliwą zaletą tego typu katalizatorów jest brak powstawania metanolu w wyniku dysproporcjonowania formaldehydu (reakcja Cannizaro), co ma miejsce podczas stosowania katalizatorów klasycznych (wodorotlenki alkaliczne).

Zaletami żywic rezolowych otrzymanych w obecności amin trzeciorzędowych np. trietyloaminy są m. in. dłuższy czas żelowania oraz wyższa odporność na hydrolizę, zaś wadą jest możliwość emisji niewielkich ilości katalizatora w procesie utwardzania. Ponadto uzyskane na ich bazie produkty charakteryzują się dobrymi właściwościami elektroizolacyjnymi poprzez wyeliminowanie jonów z żywicy oraz wysoką odpornością na działanie czynników atmosferycznych [9, 33]. Produkty reakcji katalizowanych aminami wykazują ograniczoną mieszalność z wodą, ale na ogół są rozpuszczalne w alkoholach i olejach. Według niektórych doniesień



literaturowych katalizatory tego typu (aminy pierwszo- i drugorzędowe) mogą wbudowywać się w strukturę powstających oligomerów, które mogą być połączone mostkami zawierającymi azot (rys.1) [37-40]. Jednakże w przypadku ich stosowania w ilościach katalitycznych udział tych reakcji jest znikomy i nie wpływa na końcowe właściwości fizyko-chemiczne i aplikacyjne uzyskiwanych produktów.

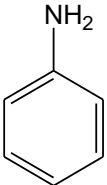


**Rys. 1** Przykłady struktur zawierających wbudowany azot

Na zasadowość amin wpływają głównie dwa konkurencyjne efekty, efekt elektrodonorowy grup alkilowych oraz efekt solwatacyjny [41-43]. Z tego powodu ułożenie ogólnego szeregu zasadowości amin nie jest łatwe, najczęściej przyjmuje się poniższy schemat: aminy II-rzędowe > aminy III-rzędowe > aminy I-rzędowe > amoniak. Porównując dane zawarte w tabeli 1 można zauważyć, że różnice w zasadowości prostych amin alifatycznych nie są wielkie, z całą pewnością można jednak stwierdzić, że aminy alifatyczne są zasadami silniejszymi od amoniaku, zaś aromatyczne znacznie słabszymi [41,43-45].

**Tabela 1** Zasadowość wybranych amin

NAZWA	WZÓR	PK <sub>B</sub>	PK <sub>A</sub>
amoniak	NH <sub>3</sub>	4,74	9,26
Aminy alifatyczne 1°			
metyloamina	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	3,36	10,64
etyloamina	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	3,36	10,64
n-propyloamina	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	3,32	10,68
Aminy alifatyczne 2°			
dimetyloamina	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	3,27	10,73
dietyloamina	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	3,51	10,49
di-N-propyloamina	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	3,00	11,00
Aminy alifatyczne 3°			
trimetyloamina	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	4,19	9,81
trietyloamina	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	2,99	11,01
tri-N-propyloamina	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	3,35	10,65

Aminy aromatyczne			
anilina		9,37	4,63

Większość amin alifatycznych posiada specyficzny zapach i wykazuje działanie drażniące skórę, błony śluzowe i oczy, jednakże w technologii wytwarzania żywic fenolowych aminy stosowane są w ilościach katalitycznych, więc problem ten praktycznie nie występuje.

### 4.3 ŻYWICE FENOLOWO-FORMALDEHYDOWE

#### 4.3.1 RYS HISTORYCZNY

Żywice fenolowo-formaldehydowe uważane są za pierwsze w pełni syntetyczne, nie pozyskiwane z surowców naturalnych, tworzywa sztuczne produkowane na skalę przemysłową [35, 46-47]. Pierwsza wzmianka dotycząca żywic fenolowych pojawiła się w 1872 roku za sprawą niemieckiego chemika, laureata Nagrody Nobla - Adolfa von Baeyer'a. Prowadził on wraz ze swoim uczniem Edwardem ter Meerem badania dotyczące reakcji fenoli z aldehydami w środowisku kwasowym, podczas których zaobserwowali powstawanie substancji żywicznych [48-49]. W 1891 roku Werner Kleeberg, również będący uczniem Baeyer'a, jako pierwszy zastosował formaldehyd w reakcji z fenolem uzyskując podobny produkt żywiczny [50]. Wzrost zainteresowania produktami reakcji kondensacji fenolu z formaldehydem nastąpił pod koniec XIX w., kiedy to opracowano przemysłową metodę produkcji formaldehydu w wyniku utleniania alkoholu metylowego. Lederer i Manasse jako pierwsi przeprowadzili reakcję fenolu z formaldehydem w środowisku zasadowym, otrzymując orto- i para- metylolofenole [51-52]. Kolejnym uczonym, który zajmował się tym tematem był C. H. Meyer, który stosował o-krezol i uzyskał produkt żywiczny, który nazwał substytutem szelaku [53]. Pomimo iż, wielu wybitnych chemików badało reakcję fenolu z formaldehydem, uzyskiwali oni jedynie bezużyteczne produkty. Dopiero belgijski chemik i przemysłowiec doktor Leo Hendrik Baekeland położył kamień węgielny pod rozwój tworzyw sztucznych. To on jako pierwszy dostrzegł potencjał technologiczny żywic fenolowych i upatrywał w nich wartości ekonomiczne i handlowe [54]. W 1905 roku rozpoczął on badania nad

reakcjami fenolu z formaldehydem zarówno w środowisku kwaśnym jak i zasadowym, stosując różne stosunki molowe reagentów. Jego prace uwidoczniły różnicę między produktami uzyskiwanymi w środowisku kwaśnym i zasadowym oraz pokazały wpływ stosunku molowego substratów na otrzymany produkt. To właśnie za jego sprawą znamy dzisiaj rezole i nowolaki. Wraz z odkryciem, że w środowisku kwasowym otrzymane produkty twardnieją, próbował Baekeland wykorzystać fenoplasty do uzyskania twardych i stosunkowo elastycznych materiałów powłokotwórczych, np. zastępujących szelak oraz substancji twardych zastępujących np. bursztyn czy kość. Zastosowanie żywic fenolowych zostało spopularyzowane przez serię jego publikacji i patentów, które obejmowały m. in. zastosowanie wysokiego ciśnienia, podwyższonej temperatury oraz form zamkniętych w procesie utwardzania i wytłaczania [55-60]. Baekeland rozpoczął półkomercyjną produkcję żywic w domowym laboratorium, wprowadzając je na rynek jako materiał do izolatorów elektrycznych. W 1910 r. założył firmy General Bakelite Company i Bakelite GmbH zajmujące się produkcją i sprzedażą nowego materiału przemysłowego. To pierwsze, w pełni syntetyczne, termoutwardzalne tworzywo, nazwano od nazwiska wynalazcy bakelitem. Materiał ten był twardy i kruchy, posiadał dobre własności izolacyjne i sprawdzał się w elektrotechnice, a dzięki możliwości tłoczenia nadawał się do masowej produkcji różnych przedmiotów. Nie przewodził ciepła i prądu elektrycznego, więc stał się odpowiednim materiałem stosowanym w urządzeniach elektrycznych. Baekeland wprowadził fenoplasty do przemysłu i został uznany za ojca tworzyw sztucznych, a do dzisiaj wiele popularnych żywic fenolowych typu nowolakowego zawiera w nazwie handlowej człon „Bakelite” [61]. W 1925 roku na okładce pierwszego wydania magazynu Plastics pojawił się bakelit, a także artykuł na jego temat, w którym został on uznany za materiał o tysiącu zastosowaniach [62-63]. Baekeland wprowadził dla swoich produktów symbol "B<sup>∞</sup>" (rys. 2) mający symbolizować nieskończoną ilość ich zastosowań [64].



*Rys. 2 Znak handlowy Bakelitu*

Uznaje się, iż od tego momentu nastąpił rozwój żywic fenolowych, zaczęły powstawać nowe fabryki, także na innych kontynentach m. in. w Azji. W Polsce pierwszą produkcję żywic fenolowo-formaldehadowych uruchomiono w 1934 roku w Krywałdzie.

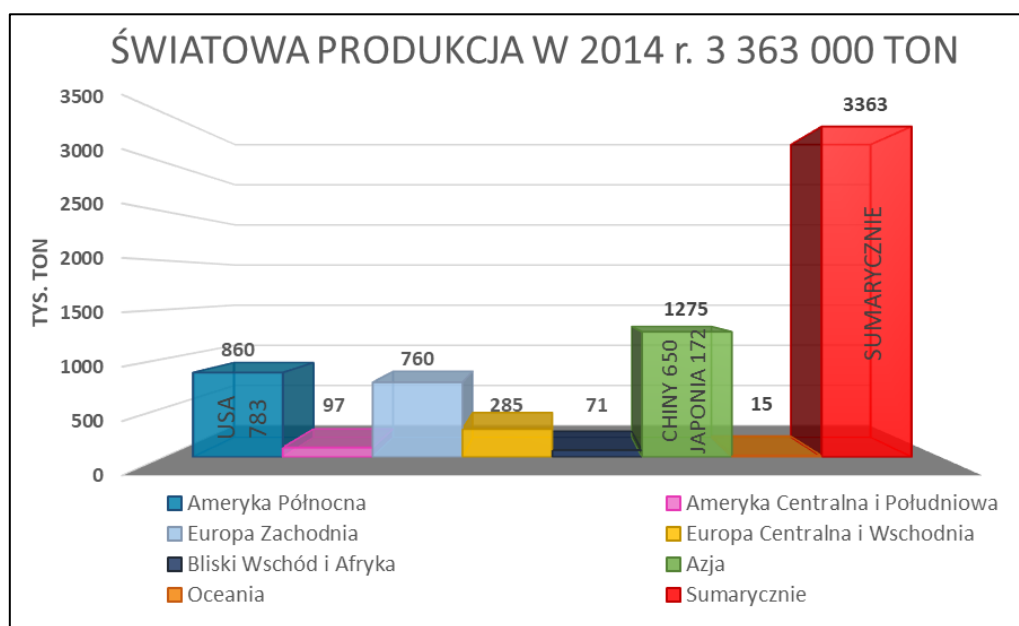
#### 4.3.2 WŁAŚCIWOŚCI

Fenoplasty należą do grupy termoutwardzalnych tworzyw sztucznych tzn. takich, które wraz ze wzrostem temperatury stają się plastyczne, a następnie ulegają sieciowaniu tj. reakcjom powodującym utworzenie struktury trójwymiarowej, w wyniku czego twardnieją, stają się nietopliwe i nierozpuszczalne w większości rozpuszczalników [65-68]. Usieciowane żywice fenolowe oraz tworzywa wykonane na ich bazie charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną [69-70] oraz bardzo dobrą odpornością na długotrwałe działanie wysokiej temperatury [71]. Właściwości mechaniczne, takie jak udarność czy wytrzymałość na zginanie również należą do ich mocnych stron. Innymi słowy utwardzona żywica fenolowa, nawet w trudnych warunkach, wykazuje minimalne odkształcenia pod wpływem obciążeń mechanicznych, zapewniając sztywność, niezbędną do utrzymania integralności strukturalnej i stabilności wymiarowej elementów w skład których wchodzi [2, 72]. Tworzywa otrzymane z żywic fenolowych wykazują wysoką odporność na działanie większości związków chemicznych (za wyjątkiem silnych kwasów i zasad), olejów mineralnych czy tłuszczów. Do ich zalet zaliczyć należy również dobre właściwości elektro- i termoizolacyjne, ognioodporność, doskonałe właściwości przetwórcze oraz stosunkowo niskie koszty produkcji. Jedną z ważniejszych zalet tworzyw termoutwardzalnych jest fakt, iż są samogasnące, tzn. po odsunięciu źródła ognia od płonącej próbki proces palenia nie jest podtrzymywany [73-74].

#### 4.3.3 PRODUKCJA, KONSUMPCJA I KIERUNKI ZASTOSOWAŃ

Żywice fenolowo-formaldehadowe należące do grupy tworzyw kondensacyjnych, mimo, iż znane są od ponad 100 lat, w dalszym ciągu stanowią ważny element chemii i technologii tworzyw sztucznych. O ich niesłabnącym znaczeniu świadczyć może wielkość światowej produkcji, która w roku 2014 wyniosła 3 363 000 ton. Uwzględniając podział na kontynenty, największym producentem żywic fenolowych jest Azja z produkcją na poziomie 1 275 000 ton, natomiast wśród państw liderem są Stany Zjednoczone z produkcją wynoszącą

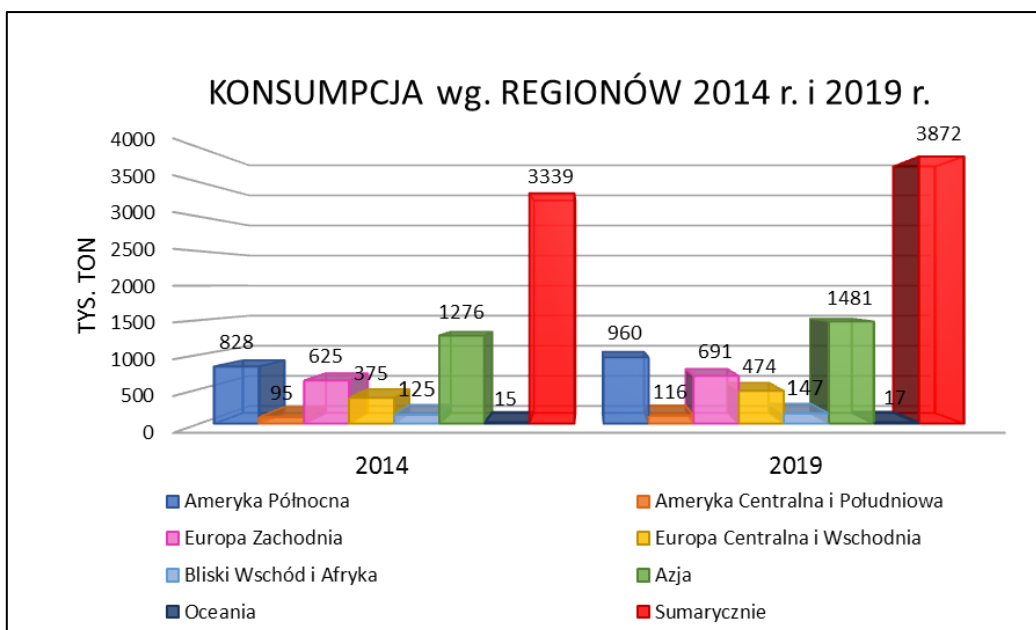
860 000 ton, a zaraz za nimi plasują się Chiny - 650 000 ton. Na rys. 3 przedstawiono wielkość produkcji żywic fenolowo-formaldehydowych na świecie z podziałem na poszczególne rejony (kontynenty) w roku 2014 [75].



**Rys. 3** Światowa produkcja żywic fenolowo-formaldehydowych w roku 2014

Do największych producentów żywic fenolowych zaliczyć należy firmę Momentive Specialty Chemicals, która posiada ok. 20-25% udziału w światowym rynku. Na kolejnych miejscach plasują się takie firmy jak: Georgia-Pacific Resins i Dynea z wielkością produkcji stanowiącą 5-10% produkcji światowej oraz firmy SI Group i Arclin z udziałem w rynku na poziomie 3-5%. Pozostałe 40-50% udziału należy do takich firm jak BASF SE, ASK Chemicals GmbH, Fenolit d.d., Hexion, Prefere Resins Austria GmbH, Kolon Industries Inc. Chemical Organization, AICA Kogyo Co., Ltd. International Trade Dept., Metadynea Austria GmbH, HÜTTENES-ALBERTUS Chemische Werke GmbH, Lerg S.A. [75]

Światowa konsumpcja żywic fenolowych w roku 2014 wyniosła 3 339 000 ton, a wartość prognozowana zakłada konsumpcję na poziomie 3 872 000 ton w roku 2019, a więc jej wzrost o 3% w porównaniu do roku 2014 rys. 4.



**Rys. 4** Światowa konsumpcja żywic fenolowo-formaldehydowych w roku 2014 i 2019

Żywice fenolowe dzięki właściwościom opisanym w poprzednim punkcie stanowią tworzywa sztuczne o bardzo szerokim wachlarzu zastosowań. Na rys. 5 przedstawiono ich konsumpcję (udziały procentowe) wg kierunków zastosowań [75].



**Rys. 5** Światowa konsumpcja żywic fenolowo-formaldehydowych w 2014 r. wg kierunków zastosowań

Największy udział procentowy w światowym rynku żywic fenolowych tj. 31% stanowią żywice stosowane jako kleje, spoiwa i lepiszcza w przemyśle drzewnym i materiałów i drewnopochodnych. Żywice fenolowo-formaldehydowe stanowią nieodłączny składnik sklejek, oklein, płyt MDF, a także parkietów, paneli podłogowych oraz wielkowymiarowych belek drewnianych i płyt konstrukcyjnych [76-85]. Kolejną dużą grupę stanowią żywice stosowane w procesach przetwórczych takich jak prasowanie, tłoczenie, a także wtryskiwanie, w których są one najczęściej modyfikowane i mieszane z wypełniaczami, utwardzaczami, środkami smarującymi, rozpuszczalnikami, barwnikami, w celu uzyskania kompozytów o odpowiednich właściwościach mechanicznych [86-89]. Jednym z ważniejszych obszarów zastosowań żywic fenolowych jest również produkcja tworzyw warstwowych, znajdujących zastosowanie w branży laminatów dekoracyjnych, technicznych oraz elektroizolacyjnych. Głównym zadaniem żywic stosowanych w tych materiałach jest zwiększenie wytrzymałości gotowych produktów, a także zabezpieczenie ich powierzchnię przed działaniem niekorzystnych czynników (zabrudzenia, woda i inne) [90-94]. Fenoplasty znajdują również zastosowanie w produkcji wyrobów termoizolacyjnych z wełny mineralnej i włókna szklanego, charakteryzujących się ognioodpornością a także bardzo dobrymi właściwościami izolacyjnymi, termicznymi i akustycznymi [4-5, 95]. Ponadto zarówno ciekłe jak i proszkowe żywice fenolowe stosowane są w produkcji materiałów ściernych, gdzie służą jako spoiwo ziarna ściernego przy produkcji różnego rodzaju ściernic oraz materiałów ciernych będących kluczowym elementem klocków hamulcowych i sprzęgieł [96-98]. W przemyśle odlewniczym używane są jako spoiwo do form i rdzeni odlewniczych [99-110]. W postaci pian służą do stawiania tam przeciwogniowych w górnictwie, wypełniania ubytków w górotworach czy też w branży florystycznej jako materiały utrzymujące wodę podczas transportu i przechowywania kwiatów [111-112]. Fenoplasty znajdują również zastosowanie przy produkcji powłok ochronnych, farb i lakierów oraz wyrobów powszechnego użytku [113]. Innym ciekawym zastosowaniem żywic fenolowych jest wykorzystanie ich jako składników błonotwórczych przy produkcji tzw. proppantów (niepalnych ziaren ciał stałych np. krzemionki otoczonych żywicą) stosowanych w procesie hydraulicznego szczelinowania odwiertów. Są one wtłaczane do wyrobisk górniczych przy użyciu

ciekłego medium, gdzie tworzą podporę mechaniczną i zapewniają swobodny przepływ gazu w powstałych szczelinach [4].

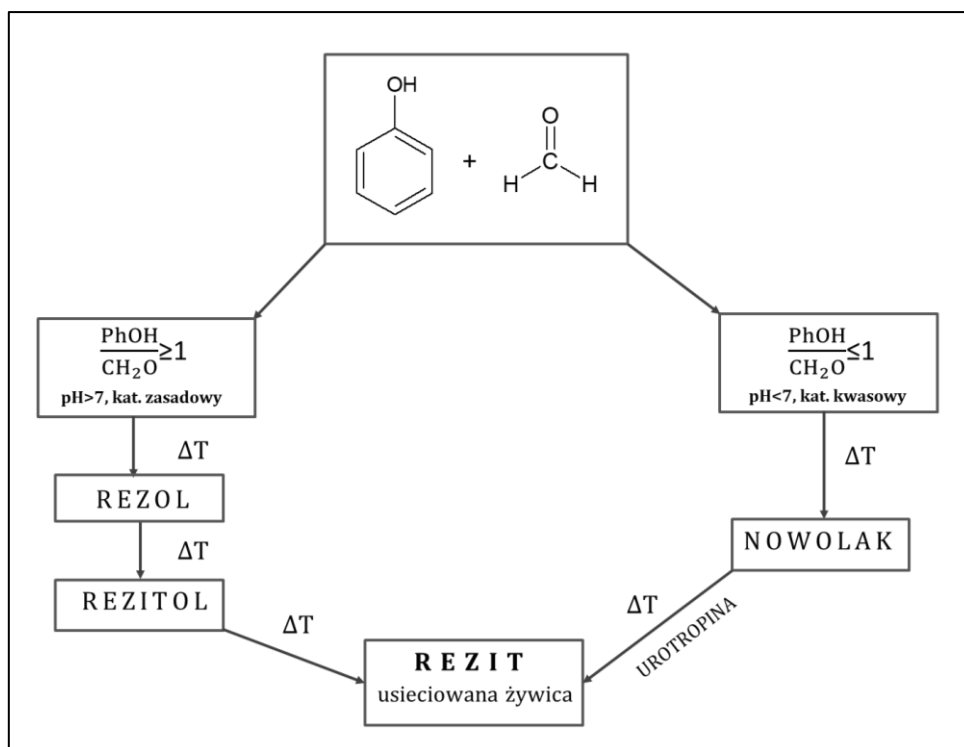
#### 4.3.4 OTRZYMYWANIE I PODZIAŁ

Żywice fenolowo-formaldehydowe należące do grupy kondensacyjnych tworzyw sztucznych otrzymywane są w dwuetapowym procesie, przy czym temperatury oraz czasy tych procesów są zróżnicowane. W pierwszym etapie, w egzotermicznej reakcji hydroksymetylowania fenolu formaldehydem, w pozycjach orto- i para- w stosunku do grupy hydroksylowej, powstają hydroksymetylofenole ulegające następnie reakcjom kondensacji i polikondensacji, w wyniku których powstają oligomery. W zależności od rodzaju zastosowanego katalizatora i stosunku molowego reagentów, możemy otrzymać dwa typy produktów - rezole lub nowolaki [2, 4-5, 35, 37].

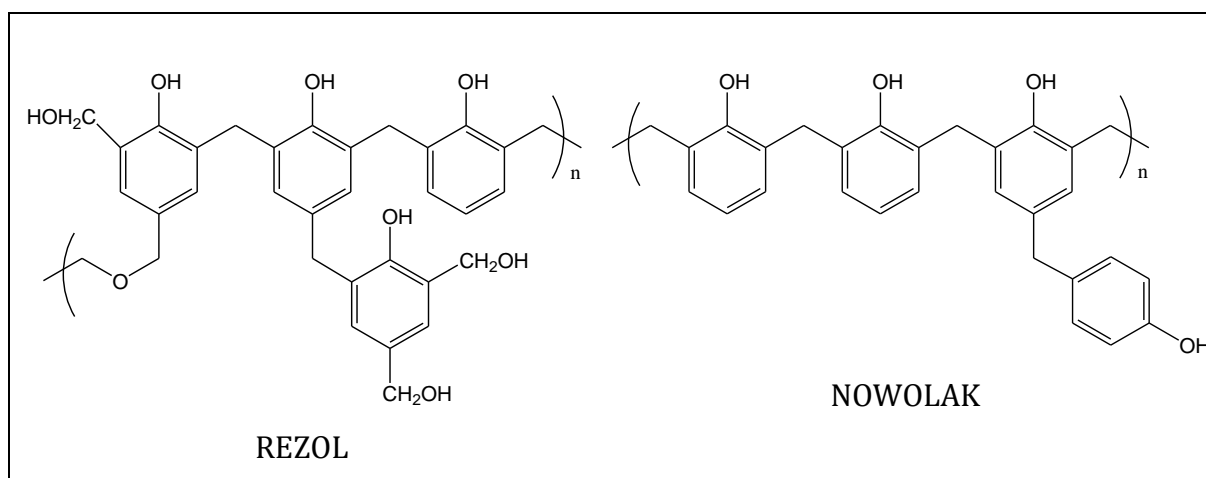
W środowisku kwasowym (kwas p-toluenosulfonowy, kwas solny, kwas fosforowy, siarkowy, szczawiowy bądź sole niektórych kwasów karboksylowych, głównie metali dwuwartościowych, takich jak magnez, wapń i cynk), przy nadmiarze molowym formaldehydu, w reakcji przebiegającej zazwyczaj w temperaturze wrzenia powstają żywice nowolakowe. Są one termoplastyczne i rozpuszczalne w wybranych rozpuszczalnikach organicznych. Nowolaki można przekształcić w strukturę usieciowaną tylko w wyniku ich ogrzewania z paraformaldehydem lub rozkładającą się do formaldehydu i amoniaku urotropiną (heksametylenotetraminą - HMTA). Wtedy dopiero tworzą się wolne grupy hydroksymetylowe zdolne do utworzenia struktury trójwymiarowej [4-5, 37, 73-74].

W obecności katalizatorów zasadowych, najczęściej NaOH, przy nadmiarze molowym formaldehydu, w wyniku reakcji przebiegającej zazwyczaj w temp. 60-100°C powstają rozgałęzione żywice typu rezolowego. Pod wpływem ogrzewania przechodzą one w produkty o wyższym stopniu kondensacji i częściowo usieciowane tj. rezitole. Konsekwencją wzrostu masy cząsteczkowej i lepkości żywic jest spadek ich rozpuszczalności. W ostatnim etapie przyjmują postać całkowicie usieciowaną, nietopliwą i nierozpuszczalną, zwaną rezitem [4-5, 37]. Ogólny schemat otrzymywania żywic typu nowolakowego i rezolowego przedstawiono na rysunku 6 a ich struktury na rysunku 7.





**Rys. 6** Ogólny schemat otrzymywania żywic typu nowolakowego i rezolowego



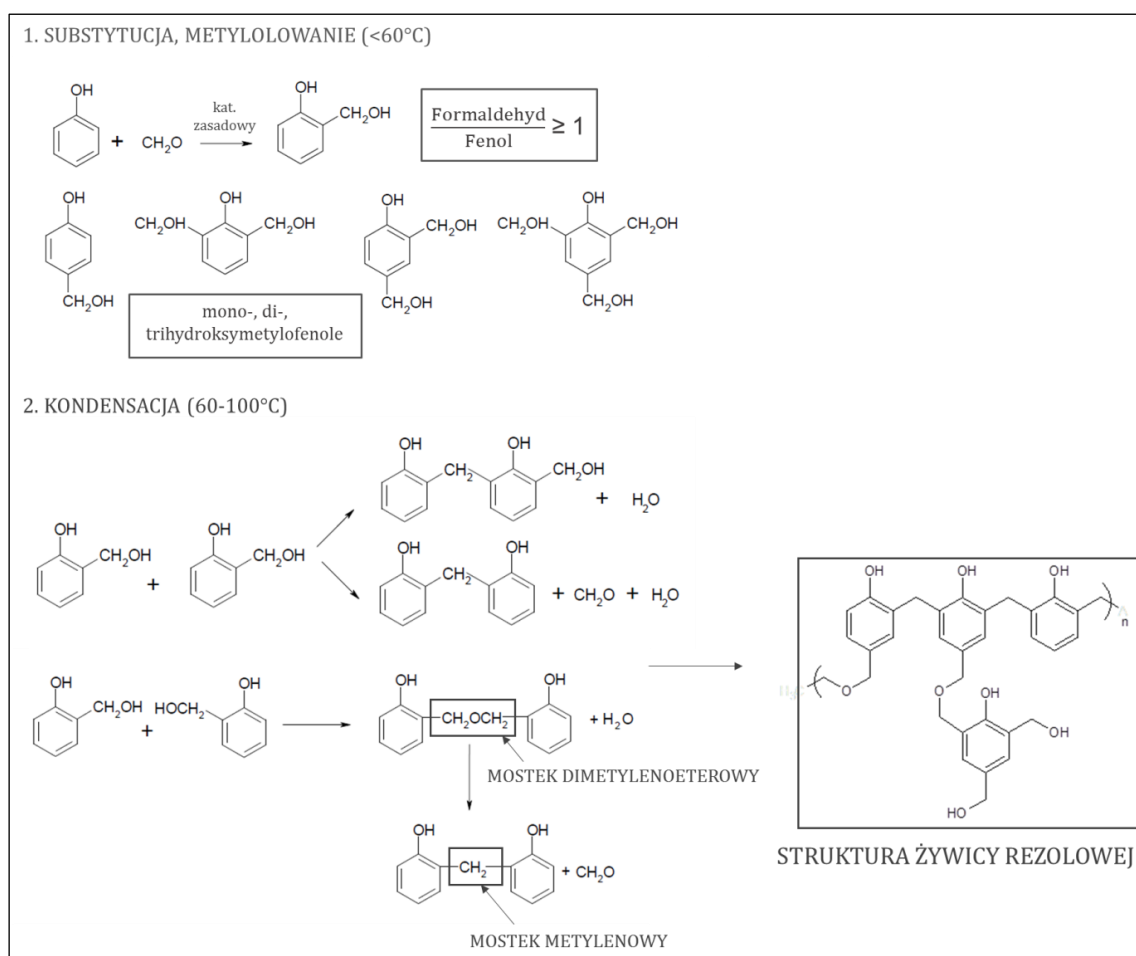
**Rys. 7** Przykładowe struktury żywicy rezolowej i nowolakowej

#### 4.4 ŻYWICE REZOLOWE

Reakcja pomiędzy formaldehydem i fenolem, przebiegająca w środowisku zasadowym została po raz pierwszy przeprowadzona w 1894 roku przez L. Lederera i O. Manassego i często określana jest w literaturze jako reakcja Lederera-Manassego [51-52]. Żywice rezolowe otrzymywane są w wyniku ogrzewania fenolu z formaldehydem w środowisku zasadowym przy stosunku molowym formaldehydu do fenolu  $>1$ . Jest to proces, bardzo złożony, podczas którego zachodzą zarówno reakcje równoległe, następcze jak i uboczne. Do najczęściej stosowanych w tym

procesie katalizatorów zaliczyć należy przede wszystkim wodorotlenki metali alkalicznych tj. NaOH i KOH. Innym, często stosowanym katalizatorem jest amoniak [4, 5, 37].

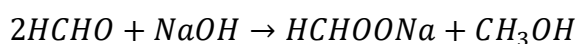
W pierwszym etapie syntezy, w temperaturze ok. 60°C w reakcji aromatycznej substytucji elektrofilowej formaldehydu z fenolem, posiadającym reaktywne pozycje orto- i para-, powstają mono-, di- i trihydroksymetylofenole oraz w zdecydowanie mniejszej ilości hemiformalowe pochodne fenolu powstające w reakcji hydroksymetylofenoli z formaldehydem. Następnie, w temperaturze od 60 do 100°C, produkty te ulegają reakcjom kondensacji i polikondensacji, w wyniku czego powstają oligomery zawierające większą ilość pierścieni aromatycznych połączonych głównie mostkami metylenowymi a w mniejszej ilości mostkami dimetylenoeterowymi (-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O-) [25, 114-117]. Te ostatnie mogą ulegać rozpadowi do mostków metylenowych z wydzielaniem formaldehydu [4, 37, 118]. Ogólny schemat otrzymywania żywic rezolowych przedstawiono na rys. 8.



**Rys. 8** Ogólny schemat otrzymywania żywic rezolowych

W wyniku dalszej polikondensacji następuje wzrost lepkości oraz masy cząsteczkowej żywic rezolowych, które przechodzą w produkty częściowo usieciowane tj. rezitole. Konsekwencją wzrostu masy cząsteczkowej i lepkości jest spadek ich rozpuszczalności w wodzie. Dostatecznie długie ich ogrzewanie prowadzi do całkowicie usieciowanego, nietopliwego, nierozpuszczalnego, twardego i kruchego produktu o strukturze trójwymiarowej tj. rezitu. Sieciowanie przebiega bardzo szybko w temperaturze od 130°C do 200°C, natomiast w temperaturze pokojowej proces ten praktycznie nie zachodzi. Chcąc uzyskać usieciowaną formę rezitu w temperaturze pokojowej, można zastosować dodatek silnego katalizatora kwasowego np. kwasu p-tolueno-sulfonowego [35, 119].

W środowisku silnie zasadowym np. w obecności NaOH, oprócz przedstawionych powyżej reakcji, zachodzi również reakcja dysproporcjonowania formaldehydu (reakcja Cannizaro)[4-5]. W wyniku tej reakcji powstaje metanol i sól kwasu mrówkowego. Schemat reakcji przedstawiono poniżej:



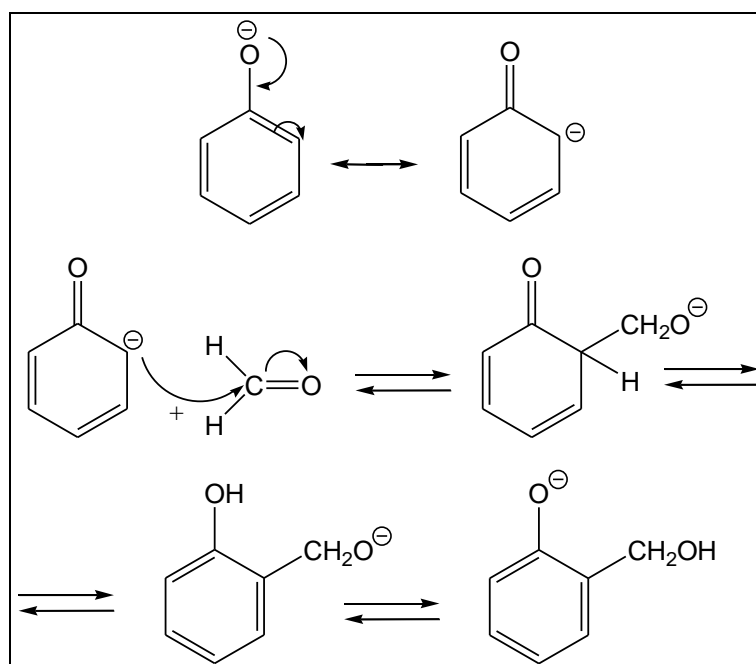
Tworzący się w tej reakcji, w znikomych ilościach, metanol jest usuwany z produktu w wysokotemperaturowych procesach przetwórczych.

#### 4.4.1 MECHANIZM REAKCJI OTRZYMYWANIA ŻYWIC REZOLOWYCH

Mechanizm reakcji prowadzących do otrzymania żywic rezolowych był przedmiotem zainteresowania uczonych już od połowy XX wieku, a teorie na jego temat ewoluowały na przestrzeni lat. Pomimo, iż wielu z nich prowadziło badania dotyczące chemizmu reakcji, czynników wpływających na ich przebieg i skład chemiczny uzyskanych produktów tj. rodzaj i ilość katalizatora, stosunek molowy reagentów, temperatura, kolejność dodawania reagentów, niektóre zagadnienia nie zostały wystraszająco dobrze wyjaśnione. Jedną z takich kwestii, ze względu na złożoność i mnogość reakcji oraz trudności analityczne, jest mechanizm reakcji prowadzących do otrzymania żywic rezolowych. W związku z powyższym teoria dotycząca mechanizmów tych reakcji w ostatnich dziesięcioleciach rozwijała się stosunkowo powoli [120-125].

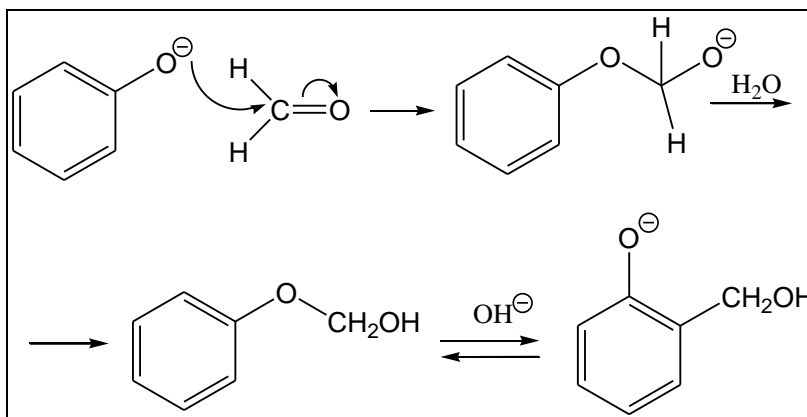
Zsavitssas jako jeden z pierwszych zaproponował mechanizm powstawania hydroksymetylofenoli [126-127], wg którego w pierwszym etapie fenol reaguje szybko z alkaliem, tworząc jon fenolanowy, który reaguje następnie

z formaldehydem w wyniku czego w pierwszej kolejności powstają mono-, a następnie di- i trihydroksymetyłowe pochodne fenolu oraz w mniejszej ilości jego hemiformalowe pochodne. Substytucja zachodzi wyłącznie w pozycjach orto- i para-, podstawienie w pozycjach meta nie jest obserwowane (co jest oczywiste, zważywszy na rozkład gęstości elektronowej w cząsteczce fenolu i anionie fenolanowym). Zsavitsas zaproponował, iż dla rozcieńczonych roztworów reakcja ta biegnie poprzez niearomatyczny produkt przejściowy, który ulega aromatyzacji poprzez migrację protonu (rys. 9).



**Rys. 9** Powstawanie hydroksymetylofenoli

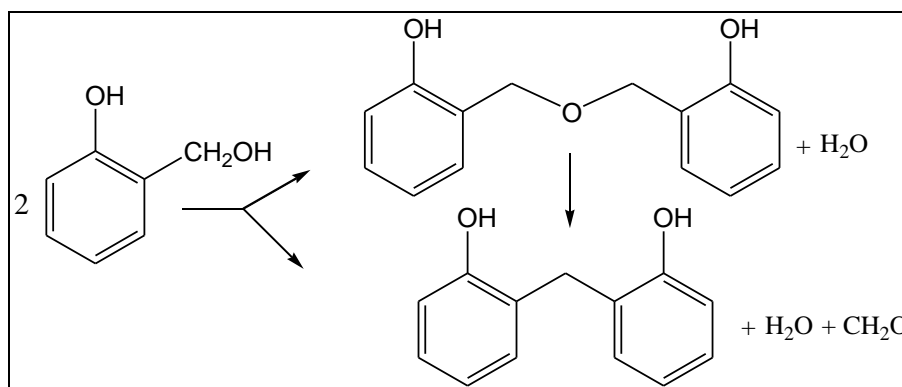
Odmienny mechanizm reakcji zaproponował Claisen, a później Walker [37, 128]. Twierdzili oni, że w pierwszym etapie reakcji anion fenolanowy ulega nukleofilowej addycji do formaldehydu, w wyniku czego powstaje hemiformal, który przekształca się następnie w jon hydroksymetylofenolanowy (rys. 10).



**Rys. 10** Mechanizm zaproponowany przez Claisena i Walkera

Jak się później okazało, ten tok rozumowania nie był poprawny. Obecność grup hemiformalowych została potwierdzona przez Kopfa *et al.* za pomocą NMR, jednak na podstawie uzyskanych widm ustalono ich położenie bezpośrednio przy pierścieniu aromatycznym [129]. Zinke, von Euler i Hultzschtz prowadzili reakcje w założonych warunkach temperatury i stosunków molowych, przy zastosowaniu NaOH jako katalizatora reakcji. Uzyskane wyniki potwierdziły, że w początkowym etapie syntezy głównymi produktami są mono-, di- i trihydroksymetylofenole, które następnie ulegają reakcjom kondensacji z wytworzeniem produktów zawierających 2 i więcej pierścieni aromatycznych połączonych mostami metylenowymi [130-135].

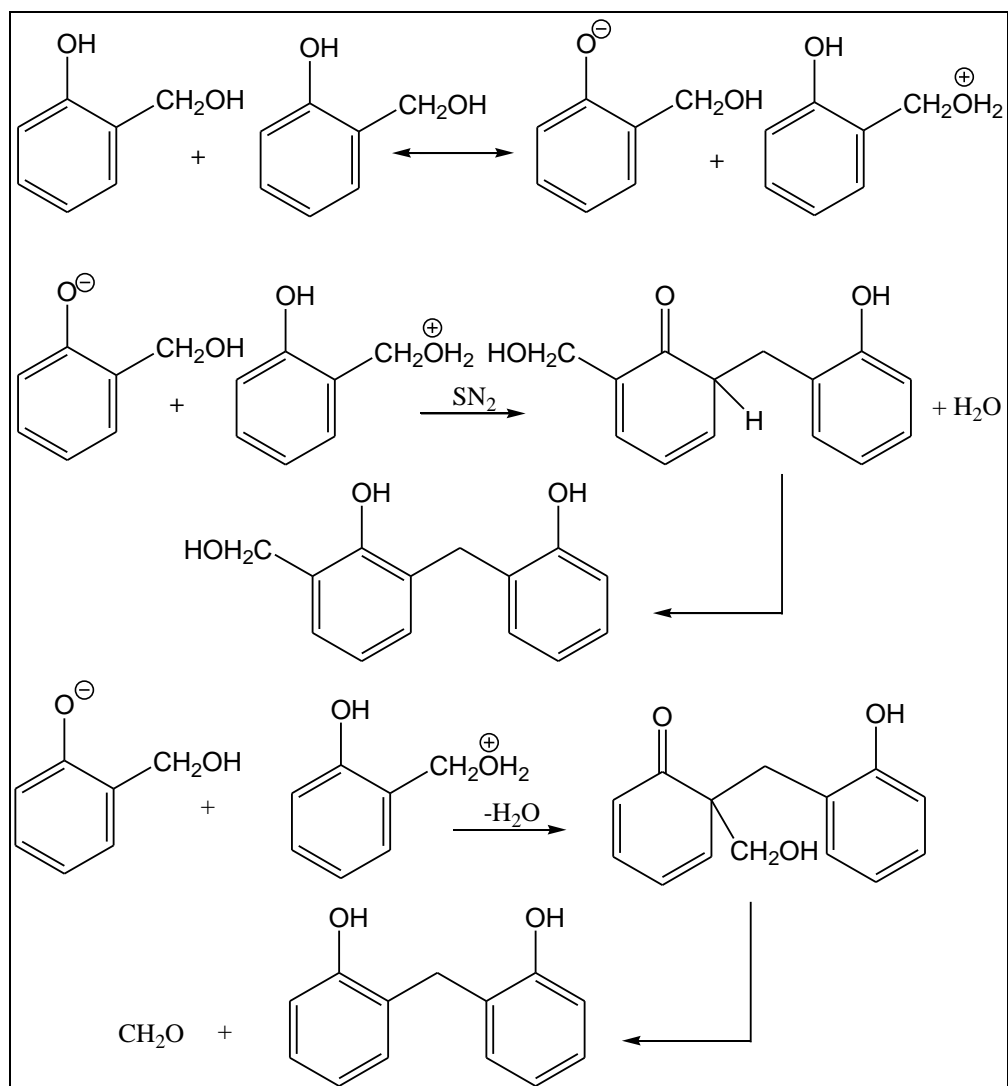
Kondensacja hydroksymetylofenoli i fenoli została opisana również przez Megsona i Martina [136-137]. Zaproponowali oni dwie główne reakcje rys. 11.



**Rys. 11** Reakcja kondensacji hydroksymetylofenoli wg Megsona i Martina

Badania dotyczące reakcji kondensacji w silnie zasadowym środowisku prowadził również Yeddapanalli wraz ze współpracownikami [138-139]. Twierdził on, że w środowisku zasadowym dominującą reakcją jest reakcja prowadząca do powstawania dimerów połączonych mostkami metylenowymi. Na rysunku 12

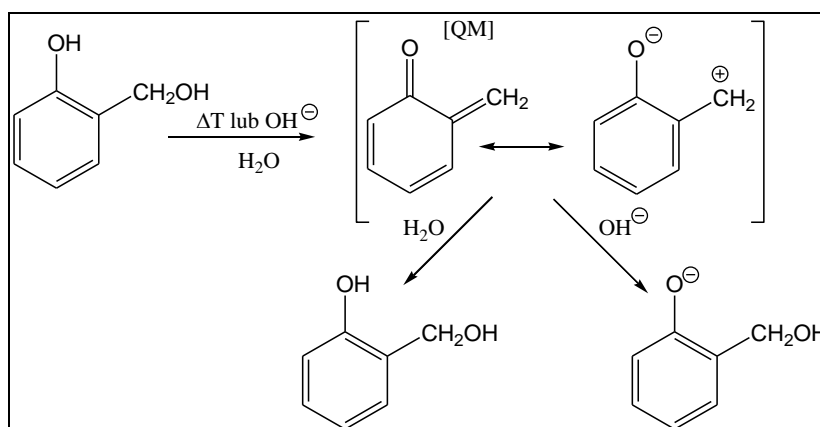
przedstawiono schemat tej reakcji, która przebiegać może na dwa sposoby: poprzez migrację protonu i utworzenie cząsteczki wody lub migrację protonu z wydzielaniem cząsteczki wody i formaldehydu. Wykazał on również, że reakcja kondensacji pomiędzy hydroksymetylofenolami przebiega znacznie szybciej niż reakcja między hydroksymetylofenolem i fenolem [140].



**Rys. 12** Mechanizm kondensacji zaproponowany przez Yeddanapalliego

Kornblum wraz ze współpracownikami badał reakcje kondensacji hydroksymetylofenoli i tworzenia rezitoli przebiegające w środowisku obojętnym. Głównymi produktami tych procesów były oligomery połączone mostkami eterowymi [141]. Z kolei Megson wykazał, że w zakresie temperatur 130 - 150°C mostki eterowe ulegają rozpadowi do mostków metylenowych z wydzielaniem formaldehydu, a w usieciowanej żywicy dominują połączenia metylenowe [142].

Jones prowadził badania nad reakcją kondensacji 2,4,6-trihydroksymetylofenoli w szerokim zakresie pH tj. 2÷11, przebiegającą w temperaturze 40°C. Stężenie trihydroksymetylofenoli w czasie reakcji oznaczał metodą HPLC. Mieszaninę reakcyjną rozdzielał chromatograficznie, a następnie przy pomocy  $^{13}\text{C}$  NMR zidentyfikował następujące produkty: o,p- i p,p-dimery i trimery hydroksymetylofenoli. Wykazał, że pH mieszaniny reakcyjnej wywiera istotny wpływ na szybkość zaniku trihydroksy-metylofenoli. Jako pierwszy również zaproponował mechanizm oparty na chinoidalnym (QM) produkcie pośrednim (rys. 13) [143].



**Rys. 13** Mechanizm tworzenia struktury chinoidalnej „QM”

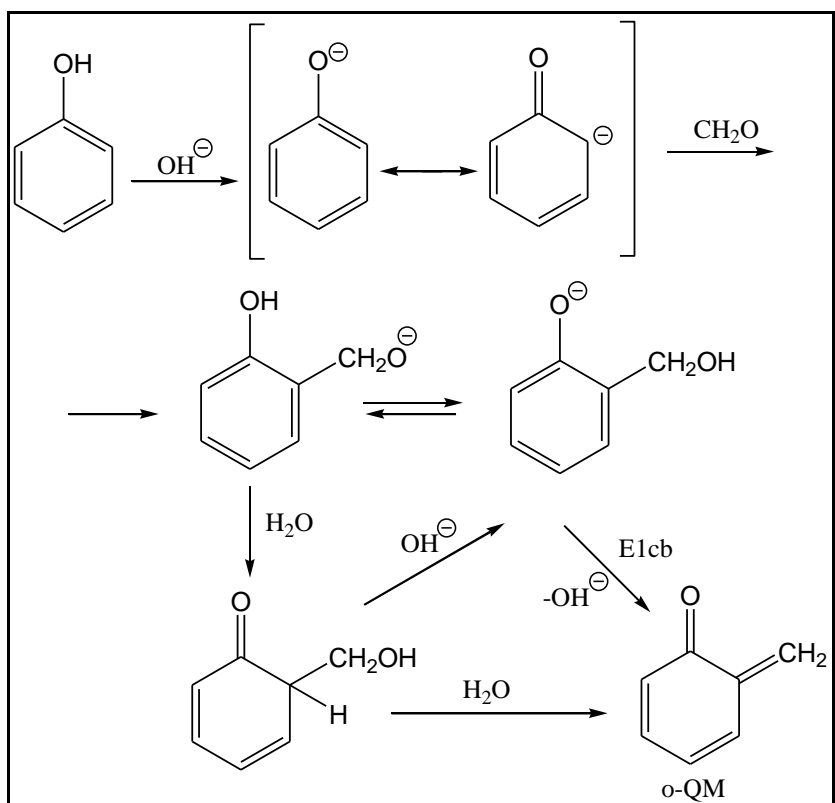
Mechanizm przedstawiony na powyższym schemacie jest w mojej ocenie mało prawdopodobny, co wynika z faktu, iż grupa -OH należy do grup wyjątkowo trudno opuszczających. Propozycję tą przedstawiono jednak by zaprezentować w pełni dane literaturowe.

Również Higuchi twierdził, iż hipoteza dotycząca QM wydaje się być prawdopodobna [144], a kondensacja 2-hydroksymetylofenolu (2-HMP) jest reakcją pierwszego rzędu. Jednak w kolejnych badaniach dotyczących kondensacji 4-hydroksymetylofenoli (4-HMP) [145], 2,4-dihydroksymetylofenolem (2,4-DHMP) [146] i 2,4,6-trihydroksymetylofenolem (2,4,6-THMP) [147], uzyskał odmienne wyniki. Według jego obliczeń rząd reakcji kondensacji mieścił w zakresie 1,1 ÷ 2,0, a ponadto zmieniał się on wraz ze zmianą stosunku molowego NaOH/HMP i stężenia HMP. Na podstawie tych, nie do końca spójnych, wyników Higuchi zasugerował, iż obok reakcji zachodzących wg mechanizmu jednocząsteczkowego, który jest poparty hipotezą QM, mogą również zachodzić reakcje dwucząsteczkowe wg. mechanizmu  $\text{S}_{\text{N}}2$  [145-149].

Badania z roku 2014 przeprowadzone przez polskich naukowców również sugerują, iż podczas kondensacji mogą występować oba mechanizmy QM i  $SN_2$  [150].

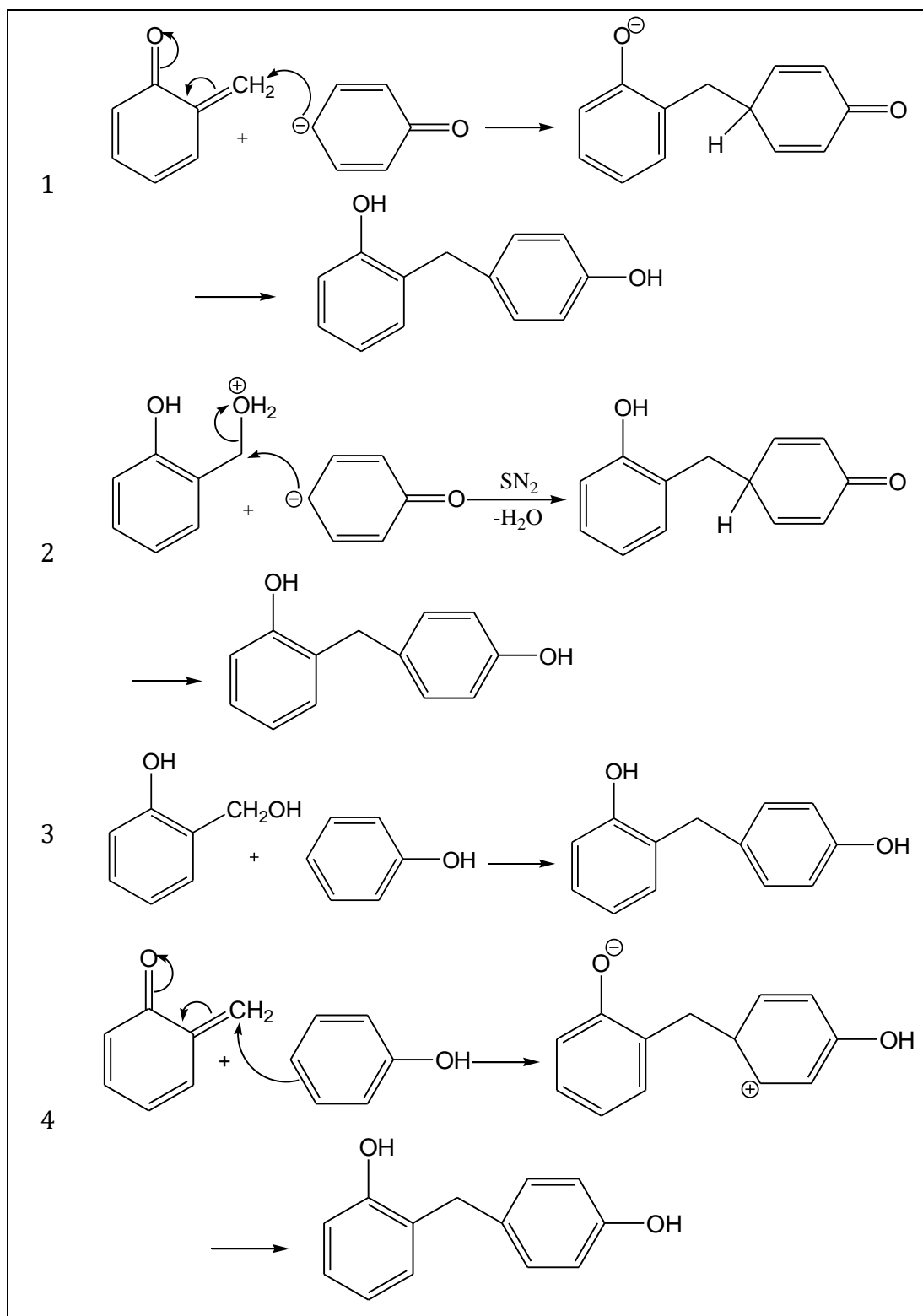
Rozbieżne wyniki wcześniej opisanych badań wynikają głównie ze złożoności i mnogości reakcji, m. in. występowania reakcji ubocznych, równoległych i następczych. Ponadto reaktywne związki pośrednie są na ogół krótkożyjące i nie można ich bezpośrednio obserwować czy wyodrębnić, a co z tym związane występują duże trudności w monitorowaniu ich stężenia metodami eksperymentalnymi. Z pomocą przychodzą tu najnowsze osiągnięcia chemii kwantowej, w szczególności metoda teorii funkcjonału gęstości (DFT). Pozwala ona badać każdą indywidualną reakcję i uzyskać wiedzę jak reagenty ewoluują do półproduktów i produktów końcowych. Tego rodzaju badania (obliczenia DFT) przeprowadzone w 2017 przez Taohong Li i współpracowników [151], rzucają jaśniejsze światło na mechanizmy poszczególnych etapów i odpowiadają na pytania w jaki sposób powstaje produkt pośredni QM oraz jak przebiega reakcja kondensacji. Mechanizmy katalizowanych zasadą reakcji fenolu z formaldehydem oraz następcej kondensacji hydroksymetylofenoli badano za pomocą metody DFT, a wszystkie obliczenia kwantowe wykonano przy pomocy programu GAUSSIAN 03. Na rysunku 14 przedstawiono możliwe mechanizmy tworzenia związku pośredniego o-QM. Autorzy zidentyfikowali dwa, prawdopodobne mechanizmy tworzenia QM, mianowicie E1cb (eliminacja jednocząsteczkowa, katalizowana zasadą) oraz wewnątrzcząsteczkowa eliminacja wody, która była już wcześniej proponowana jako jeden z mechanizmów tej reakcji [144-146, 150]. Jednak w świetle nowych badań korzystniejszym ze względów energetycznych mechanizmem okazał się mechanizm zaproponowany przez Higuchi et al. [144], w którym wewnątrzcząsteczkowa eliminacja wody prowadzi również do chinoidalnego produktu pośredniego.





**Rys. 14** *Możliwe mechanizmy tworzenia związku pośredniego (o-QM)*

Na rys. 15 przedstawiono zbiorczo możliwe mechanizmy reakcji kondensacji fenolu z formaldehydem [138-143].



**Rys. 15** Proponowane mechanizmy reakcji kondensacji

Przedstawione powyżej mechanizmy zostały zweryfikowane przez Taohong Li i współpracowników, którzy wykluczyli sugerowany we wcześniejszych publikacjach [151] mechanizm  $S_N2$  pokazany na rysunku 15 jako reakcja (2) ze względu na znacznie wyższą barierę energetyczną w porównaniu do typowej addycji Michaela

(reakcja 1), z następczą migracją protonu. Wykazali ponadto, że kondensacja między jonem fenolanowym i QM jest znacznie szybsza niż tworzenie QM. Stwierdzili również, że możliwa jest reakcja kondensacji między fenolem lub hydroksymetylofenolem a QM (reakcja 4) ponieważ bariera energetyczna tej reakcji jest bliska barierze energetycznej tworzenia QM. Dlatego też, jeśli uwzględniona zostanie wyżej wymieniona reakcja, wówczas sumarycznie reakcja kondensacji może wydawać się reakcją dwucząsteczkową. Na podstawie wykonanych obliczeń autorzy wykluczyli zaprezentowany na rys. 15 mechanizm 3.

Teoretyczne obliczenia DFT częściowo rozwiąły wątpliwości dotyczące wcześniej proponowanych mechanizmów reakcji kondensacji katalizowanych zasadą.

#### 4.4.2 WPŁYW KATALIZATORÓW NA STRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI ŻYWIC REZOLOWYCH

Rodzaj katalizatora wywiera istotny wpływ na kinetykę procesu powstawania oraz na strukturę otrzymanej żywicy rezolowej, a tym samym na jej właściwości fizykochemiczne, mechaniczne i aplikacyjne [11].

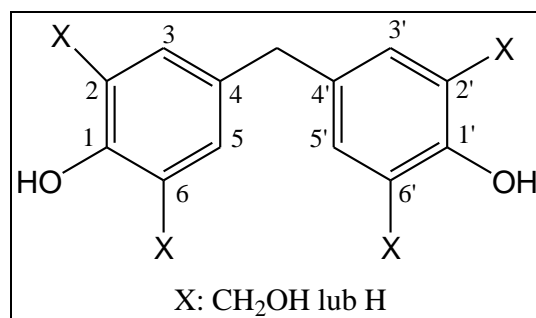
Jedne z pierwszych badań dotyczących wpływu katalizatorów na przebieg reakcji przeprowadził już w latach 50-tych poprzedniego wieku H. G. Peer. Badał on głównie wpływ pH mieszaniny reakcyjnej oraz rodzaju katalizatora na powstawanie izomerów orto- i para- hydroksymetylofenoli. Do badań wytypował wodorotlenki metali I i II grupy tj. K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg [29]. Stwierdził doświadczalnie, iż szybkość podstawienia fenoli w pozycjach orto- i para- zależy od rodzaju zastosowanego katalizatora, przy czym stosunek izomerów orto-/para- zmniejsza się od 1,1 (przy pH 8,7) do 0,38 (przy pH 13,0). Z kolei udział podstawienia w pozycji orto- zwiększa się przy zastosowaniu wodorotlenków metali I i II grupy usystematyzowanych w następujący szereg:  $K < Na < Li < Ba < Sr < Ca < Mg$ . Peer prowadził również badania z zastosowaniem wodorotlenków metali przejściowych tj. Fe, Cu, Cr, Ni, Co, Mn i Zn [30]. W celu wyjaśnienia wpływu jonów na regioselektywność reakcji kondensacji w zaproponował hipotezę tworzenia się chelatów jako związków pośrednich i sformułował wniosek, iż substytucja w pozycji orto- jest faworyzowana tym bardziej im wyższa jest siła chelatująca kationu.

N. Gabilondo wraz ze współpracownikami prowadził badania dotyczące produktów uzyskiwanych w obecności dwóch katalizatorów - NaOH i trietyloaminy (TEA) [25]. Badali oni głównie wpływ początkowych stosunków molowych reagentów oraz

rodzaju katalizatora na rodzaj powstających połączeń między pierścieniami aromatycznymi. Skoncentrowali się głównie na powstających, zarówno w początkowym etapie syntezy jak i w czasie sieciowania żywicy, mostkach metylenowych i dimetylenoeterowych. Wyszuli oczywisty wniosek, iż im wyższy jest początkowy stosunek molowy  $\text{CH}_2\text{O}/\text{PhOH}$  tym wyższa zawartość nieprzereagowanego formaldehydu w uzyskanym produkcie. Zauważyli również pewne różnice pomiędzy produktami otrzymanymi w obecności badanych katalizatorów. Dla katalizatora aminowego faworyzowane było podstawienie w pozycjach orto- fenolu, podczas gdy produkty uzyskiwane w obecności NaOH wykazywały większy udział podstawienia w pozycjach para-. Ponadto prekondensaty uzyskiwane w obecności trietyloaminy zawierały w przeważającej ilości połączenie dimetylenoeterowe między pierścieniami, w przeciwieństwie do tych uzyskiwanych w obecności wodorotlenku sodu, gdzie dominowały połączenia metylenowe. Różnicę tą tłumaczyli wpływem jonów hydroksylowych katalizatora, które ułatwiały tworzenie związku pośredniego (QM). Jednakże na etapie utwardzania termicznego rezoli uzyskanych na bazie TEA nie obserwowali już tak dużej zawartości mostków dimetylenoeterowych, co potwierdza tezę, że w wysokich temperaturach rozpadają się one do mostków metylenowych z uwolnieniem formaldehydu.

Badania prowadzone przez G. Astarloa-Aierbe et al. również dotyczyły wpływu TEA i NaOH na przebieg reakcji otrzymywania żywic rezolowych [152]. Syntezy prowadzono w stałych, kontrolowanych warunkach: temperatura =  $80^\circ\text{C}$ , stosunek molowy  $\text{PhOH} : \text{CH}_2\text{O} = 1 : 1,8$  i początkowe pH = 8, aż do osiągnięcia założonej mieszalności produktu z wodą. Do identyfikacji powstających hydroksymetylofenoli i określenia ich stężenia w czasie reakcji stosowano metodę HPLC. Żywice uzyskane w obecności trietyloaminy wykazywały wyższy udział podstawienia w pozycjach orto- pierścieni fenolowych, podczas gdy w przypadku zastosowania wodorotlenku sodu faworyzowana była głównie pozycja para. Produkty kondensacji identyfikowane były także za pomocą spektroskopii  $^{13}\text{C}$  NMR, która potwierdziła wnioski wynikające z wcześniejszych analiz dotyczące największego stężenia izomerów będących pochodnymi para, para- i orto, para-difenylometanu, natomiast w mieszaninie reakcyjnej nie wykryto pochodnych typu orto, orto-difenylometanu.

Na rysunku 16 przedstawiono ogólną strukturę para-para-difenylometanu.



**Rys. 16** Ogólna struktura p,p'-difenylometanu

Autorzy zaobserwowali również obecność pochodnych hemiformalowych oraz pierścieni połączonych mostkami eterowymi. Wyniki te potwierdziły wcześniejsze badania Kopfa [38], który zaobserwował podobieństwo strukturalne produktów uzyskiwanych w obecności NaOH i TEA. W celach porównawczych przeprowadzili również syntezę z udziałem trietanolaminy, katalizator ten wykazywał jednak dość słabe właściwości katalityczne. Synteza do uzyskania założonej mieszalności produktu z wodą trwała zdecydowanie dłużej, prawdopodobnie ze względu na interakcje grup hydroksylowych fenolu i katalizatora. W widmie <sup>13</sup>C NMR uzyskanego produktu zaobserwowano w przeważającej ilości obecność dwu- i trójpierścieniowych oligomerów.

W kolejnej pracy G. Astarloa-Aierbe wraz ze współpracownikami przedstawił analogiczne badania dla żywicy otrzymywanej w reakcji katalizowanej przez Ba(OH)<sub>2</sub> [153]. Przebieg syntezy był bardzo podobny do tej biegnącej z udziałem NaOH (zbliżony czas kondensacji wymagany do osiągnięcia założonej mieszalności żywicy z wodą oraz skład chemiczny). Autorzy tłumaczyli te podobieństwa obecnością grup hydroksylowych w obydwu katalizatorach. Jednakże wodorotlenek baru kierował formaldehyd w pozycję orto- fenolu w większym stopniu niż NaOH, a w mniejszym niż TEA. Katalizatory, ze względu na zdolności do kierowania substytucji w pozycje orto-, zostały przez autorów uszeregowane w następującej kolejności: trietyloaminy > wodorotlenek baru > wodorotlenek sodu. W analizie <sup>13</sup>C NMR ustalono, że w produkcie uzyskanym w obecności Ba(OH)<sub>2</sub> w przeważającej ilości występują diarylowe związki połączone mostkami metylenowymi w pozycjach para-para, a w mniejszej orto, para-, natomiast nie zaobserwowano połączeń orto, orto-.

Kolejnym badanym przez tą grupę uczonych katalizatorem był octan cynku wykazujący specyficzne właściwości katalityczne w porównaniu z badanymi wcześniej katalizatorami [32]. Wykazywał on działanie kierujące atak  $\text{CH}_2\text{O}$  prawie wyłącznie w pozycję orto-, a w bardzo niewielkim stopniu w pozycję para. Ponadto w końcowym etapie reakcji w niewielkim stopniu utworzyły się produkty polikondensacji. Badania  $^{13}\text{C}$  NMR potwierdziły niski stopień skondensowania (obserwowano niewielki udział dimerów czy oligomerów), a w wykrytych związkach dwupierścieniowych pierścienie połączone były mostkami metylenowymi w pozycjach orto, orto- i orto, para-. W analizowanym produkcie nie wykryto mostków para, para- ze względu na powstawanie w pierwszym etapie głównie orto-hydroksymetylofenoli. Podsumowując badania przeprowadzone przez Astarloa-Aierbe i współpracowników, analizowane katalizatory można ułożyć w następującym szeregu wg zdolności kierującej atak  $\text{CH}_2\text{O}$  w pozycje orto fenolu: octan cynku > trietyloamina > wodorotlenek baru > wodorotlenek sodu.

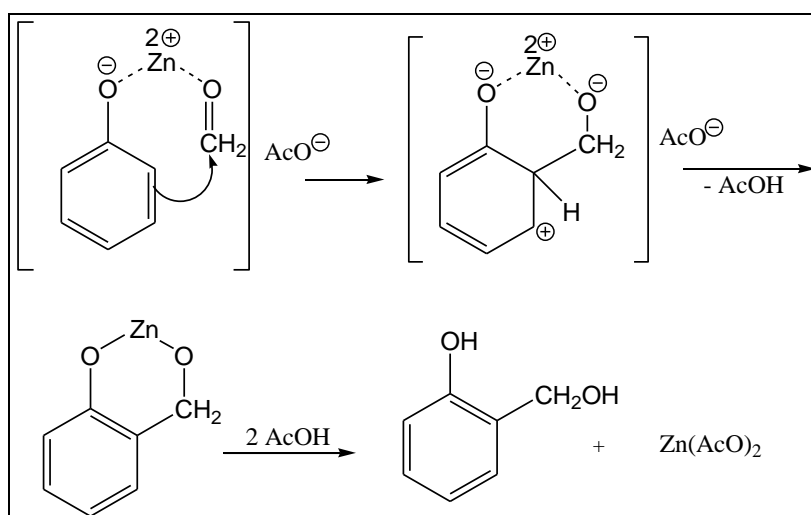
Yi Zhao et al. [3] przeprowadzili badania dotyczące syntez żywic rezolowych z zastosowaniem następujących katalizatorów: wodorotlenek baru, węglan sodu, wodorotlenek litu i octan cynku. Kondensacja prowadzono przy stosunku molowym  $\text{PhOH} : \text{CH}_2\text{O} = 1,0 : 2,2$  i dodatku katalizatora w ilości 6% wag. w stosunku do całkowitej masy żywicy. Właściwości i struktury chemiczne otrzymanych produktów określano za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera (FT-IR) i jądrowego rezonansu magnetycznego ( $^{13}\text{C}$  NMR). Katalizatory uporządkowano pod względem wpływu na szybkość polikondensacji w następującej sekwencji:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 > (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} > \text{Ba}(\text{OH})_2 > \text{LiOH}$ . Octan cynku oraz węglan sodu wykazywały wyższą aktywność do kierowania ataku formaldehydu w pozycję orto- fenolu. Przebieg polikondensacji w obecności octanu cynku był jednak odmienny niż w przypadku węglanu sodu, co autorzy potwierdzili analizując różnice w przebiegu krzywych uzyskanych metodą termograwimetrii różnicowej (DTG) i termograwimetrii (TG). W tabeli nr 2 zestawiono właściwości żywic fenolowych uzyskanych w obecności tych katalizatorów. Otrzymane produkty charakteryzowały się zbliżoną zawartością części nielotnych, natomiast znaczące różnice obserwowano w przypadku lepkości. Dla żywicy otrzymanej z udziałem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wynosiła ona 153 mPa·s i była ponad pięciokrotnie wyższa niż lepkość żywicy kontrolnej. Żywica ta również charakteryzowała się najkrótszym czasem żelowania. Wyniki te pokazują, że

katalizatory wykazywały zróżnicowaną aktywność w reakcji polikondensacji, najwyższą aktywność zanotowano w przypadku  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

**Tabela 2** Właściwości żywic rezolowych uzyskanych przez Yi Zhao *et al.*

Katalizator	WŁAŚCIWOŚCI		
	Zaw. substancji nielotnych, %	Lepkość, mPa·s	Czas żelowania, min
NaOH (Żywica kontrolna)	43	25,7	20,46
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	46	73,7	15,57
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	44	153,0	11,85
LiOH	46	58,3	15,88
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	44	81,0	13,98

Zaproponowany przez Yi Zhao i współpracowników mechanizm reakcji hydroksymetylowania katalizowanej octanem cynku przedstawiono na rys. 17.



**Rys. 17** Mechanizm reakcji hydroksymetylowania katalizowanego octanem cynku

#### 4.4.3 KINETYKA REAKCJI OTRZYMYWANIA ŻYWIC REZOLOWYCH

Kinetyka reakcji otrzymywania żywic fenolowo-formaldehadowych w środowisku zasadowym była przedmiotem badań już od połowy XX wieku, jednakże uzyskiwane wyniki były częściowo rozbieżne [29, 127, 154-156].

Interesujące badania dotyczące wpływu katalizatorów zasadowych typu  $\text{M}(\text{OH})_{1-2}$ , a dokładniej wielkości i ładunku kationu, na kinetykę oraz skład produktów uzyskanych w reakcji fenolu z formaldehydem w środowisku zasadowym przeprowadziła M. Grenier-Loustalot wraz ze współpracownikami [24]. W badaniach

stosowali następujące katalizatory: NaOH, LiOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> i Mg(OH)<sub>2</sub> oraz stałe warunki prowadzenia syntez: stosunek molowy PhOH : CH<sub>2</sub>O = 1,5, pH = 8, temperatura = 60°C. Skład chemiczny uzyskanych produktów określano z wykorzystaniem technik HPLC i <sup>13</sup>C NMR. Zastosowane katalizatory podzielono na dwie grupy. Do pierwszej zaliczono: KOH, NaOH i LiOH, natomiast do drugiej: Mg(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub> i Ca(OH)<sub>2</sub>. W badaniach kinetycznych, przyjmując, iż reakcja jest 2-go rzędu, autorzy oparli się na oznaczaniu spadku stężenia fenolu i formaldehydu podczas pierwszych 8 godzin reakcji. W tabeli nr 3 przedstawiono uzyskane wartości stałych szybkości reakcji.

**Tabela 3** Wartości stałych szybkości reakcji fenolu z formaldehydem oraz średnice kationów zastosowanych katalizatorów

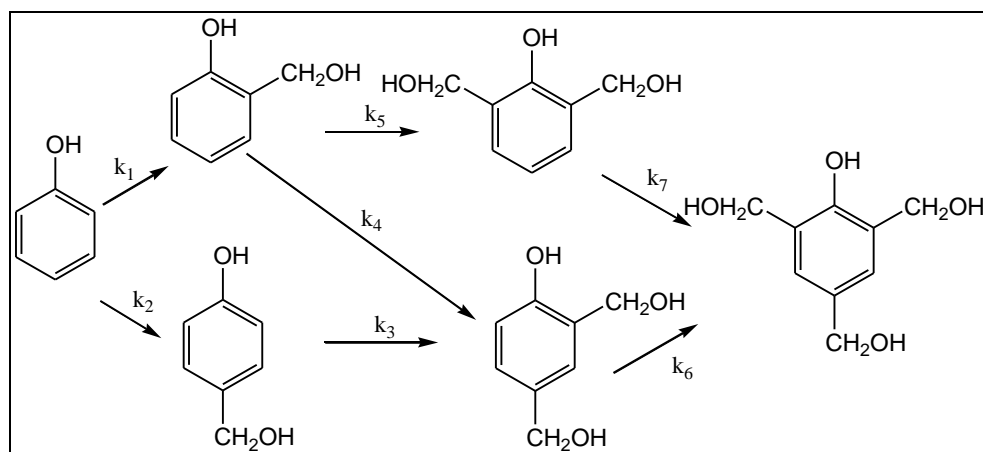
Lp.	Kation	Stała szybkości reakcji, k (l·mol <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	Średnica uwodnionego jonu, (Å)
1	Li <sup>+</sup>	0,153	6
2	Na <sup>+</sup>	0,119	4
3	K <sup>+</sup>	0,106	3
4	Mg <sup>2+</sup>	0,413	8
5	Ca <sup>2+</sup>	0,226	6
6	Ba <sup>2+</sup>	0,164	5

Stwierdzono, że dla tego samego ładunku kationu istnieje liniowa zależność pomiędzy uzyskanymi wartościami stałych szybkości reakcji, a średnicami uwodnionych jonów. Nachylenie prostej wzrasta z ładunkiem kationu, natomiast szybkość zaniku fenolu wzrasta wraz ze wzrostem promienia jonowego kationu. Powyższe dane i komentarze stanowią wprost zacytowanie literatury, jednakże zgodnie z zasadami statystyki użycie terminu korelacja powinno się odnosić do wyników uzyskanych na podstawie minimum 5 punktów. Ponadto wg mojej opinii średnica uwodnionych jonów została przedstawiona ze zbyt małą dokładnością. Autorzy stwierdzili ponadto, iż szybkość powstawania hydroksymetylofenoli jest bardzo zbliżona w przypadku zastosowania NaOH i KOH jako katalizatorów. W przypadku reakcji katalizowanej LiOH obserwowali istotny spadek zawartości monohydroksymetylofenoli na rzecz di-, trihydroksymetylofenoli i produktów ich następnej kondensacji. Inne cenne spostrzeżenia dotyczyły zastosowania Ba(OH)<sub>2</sub>, dla którego w mieszaninie reakcyjnej obserwowano wysokie stężenie 2,6-dihydroksymetylofenolu i 2,4,6-trihydroksy-



metylofenolu. W przypadku LiOH stężenie 2,4,6-trihydroksymetylofenolu bardzo szybko malało, na rzecz następnych reakcji kondensacji.

Reakcja fenolu z formaldehydem katalizowana NaOH jest najdokładniej zbadaną reakcją zarówno pod względem kinetyki jak i mechanizmu. Jedne z pierwszych badań dotyczących powstawania hydroksymetylofenoli przy zastosowaniu tego katalizatora zostały opublikowane przez Freemana i Lewisa [155]. Prowadzili oni syntezy przy stosunku molowym  $\text{PhOH} : \text{CH}_2\text{O} : \text{NaOH} = 1,0 : 3,0 : 1,0$ , w czasie których określali spadki stężenia fenolu oraz powstawanie hydroksymetylofenoli. W tabeli nr 4 przedstawiono wartości uzyskanych stałych szybkości reakcji dla poszczególnych etapów (rys. 18). Stała szybkości tworzenia o-hydroksymetylofenoli została podzielona przez dwa, ze względu na dostępność dwóch pozycji orto-.



**Rys. 18** Schemat powstawania poszczególnych hydroksymetylofenoli wraz z przypisanymi stałymi szybkości  $k$

**Tabela 4** Stałe szybkości poszczególnych reakcji uzyskane przez Freemana i Lewisa

Stała szybkości $k$ ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\cdot 10^{-6}$			
$k_1=10,5$	$k_3=7,5$	$k_5=8,7$	$k_7=41,7$
$k_2=6,2$	$k_4=7,3$	$k_6=9,1$	

W tym samym czasie podobne badania kinetyczne prowadzili także Minami i Ando oraz Eapen i Yeddapanalli [156-157]. Kilkanaście lat później Zsavitass [126-127] również podjął się badań dotyczących kinetyki reakcji fenolu z formaldehydem w środowisku zasadowym (NaOH). Potwierdził on, iż reakcja fenolu z formaldehydem jest reakcją 2 rzędu. Ponadto wyniki obliczeń teoretycznych stałych szybkości (bazujące na wartościach  $\text{pK}_a$ ) wykazywały doskonałą zgodność

z wynikami eksperymentalnymi. Wyniki powyższych prac przedstawiono zbiorczo w tabeli nr 5 i skomentowano przy okazji omówienia wyników badań Idy Poljaňšek.

Obszerne badania kinetyczne wraz z wyznaczeniem stałych szybkości reakcji powstawania poszczególnych hydroksymetylofenoli w obecności NaOH przeprowadziła Ida Poljaňšek wraz ze współpracownikami [158]. Przeprowadzili oni serię syntez żywic rezolowych w temperaturach (30, 40, 50 i 60)°C, przy różnych stosunkach molowych fenolu do formaldehydu = 1,0 : 2,0; 1,0 : 2,5 i 1,0 : 3,0 oraz wodorotlenku sodu tj. 0,1; 0,5; 0,8; 1,0 mol/mol fenolu. Do monitorowania przebiegu reakcji, a także do oznaczania zawartości fenolu i formaldehydu w czasie reakcji zastosowano zanurzeniowy system FTIR. Zawartość formaldehydu oznaczano dodatkowo tradycyjną metodę miareczkową, a fenolu metodą chromatografii gazowej. Uzyskano zadowalającą zgodność wyników pomimo stosowania odmiennych metod pomiarów. W toku badań stwierdzono, iż struktura uzyskiwanych produktów w dużym stopniu zależy od początkowego stosunku molowego reagentów, temperatury reakcji i wartości pH. W tabeli nr 5 zestawiono, w celach porównawczych, względne stałe szybkości reakcji tworzenia poszczególnych hydroksymetylofenoli w obecności NaOH uzyskane w toku prowadzonych przez nich badań oraz te uzyskane kilkadziesiąt lat wcześniej. Względną stałą szybkości reakcji fenolu z formaldehydem do 2-hydroksymetylofenolu (podzieloną przez 2, ze względu na dostępność dwóch pozycji orto-), przyjęto jako 1. Autorzy wykazali, że istnieją znaczne rozbieżności między uzyskanymi danymi kinetycznymi, a na podstawie porównanych danych sformułowali ogólne wnioski dotyczące większego powinowactwa do formaldehydu pozycji para- w fenolu niż pozycji orto-, większej reaktywności 2-HMP na podstawienie kolejnej grupy -CH<sub>2</sub>OH niż 4-HMP, większej reaktywności 2,6-DHMP niż 2,4-DHMP w kierunku tworzenia trihydroksymetylofenolu.

**Tabela 5** Względne stałe szybkości tworzenia hydroksymetylofenoli

REAKCJA	WZGLĘDNE STAŁE SZYBKOŚCI				
	Freeman, Lewis (1954), <sub>30°C</sub>	Minami, Ando (1956), <sub>40°C</sub>	Zsavitsas, Beaulieu (1967), <sub>30°C</sub>	Eapen, Yeddanapalli (1968), <sub>30°C</sub>	Poljanšek (2007), <sub>40°C</sub>
P + F → 2-HMP	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
P + F → 4-HMP	1,18	2,08	1,09	1,46	1,79
2-HMP + F → 2,6-DHMP	1,66	1,08	1,98	1,70	1,79
2-HMP + F → 2,4-DHMP	1,39	2,58	1,80	3,80	1,05
4-HMP + F → 2,4-DHMP	0,71	0,83	0,79	1,02	0,44
2,6-DHMP + F → THMP	7,94	3,25	3,33	4,54	7,03
2,4-DHMP + F → THMP	1,73	1,25	1,67	1,76	1,89

W tabeli 6 zestawiono stałe szybkości dla poszczególnych reakcji uzyskane w roku 1954 przez Freemana i Lewisa z tymi uzyskanymi wynikami uzyskanymi przez Idę Poljanšek w roku 2007. W obu przypadkach badania prowadzone były przy tym samym stosunku molowym PhOH : CH<sub>2</sub>O : NaOH = 1,0 : 3,0 : 1,0 w temperaturze 30°C. Dodatkowo Poljanšek et. al. wyznaczyli stałe szybkości dla reakcji biegnących w wyższych temperaturach.

**Tabela 6** Stałe szybkości tworzenia hydroksymetylofenoli (Poljanšek)

Stała szybkości k (l·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )·10 <sup>-6</sup>	Reakcja	Freeman, Lewis (1954), <sub>30°C</sub>	30°C	40°C	50°C	60°C
k <sub>1</sub>	P + F → 2-HMP	10,5	11,4	12,5	23,2	102,8
k <sub>2</sub>	P + F → 4-HMP	6,2	9,3	11,2	36,4	58,6
k <sub>3</sub>	2-HMP + F → 2,6-DHMP	8,7	5,7	11,2	26,5	80,2
k <sub>4</sub>	2-HMP + F → 2,4-DHMP	7,3	3,6	6,6	14,1	60,2
k <sub>5</sub>	4-HMP + F → 2,4-DHMP	7,5	1,3	5,5	32,0	43,2
k <sub>6</sub>	2,6-DHMP + F → THMP	41,7	34,5	43,9	95,3	159,4
k <sub>7</sub>	2,4-DHMP + F → THMP	9,1	7,3	11,8	20,9	42,7

W obu przypadkach najwyższe stałe uzyskano dla reakcji tworzenia 2,4,6-THMP z 2,6-DHMP. W przypadku stałych uzyskanych w temperaturze 30°C i 40°C różnice te są stosunkowo niewielkie, istotny ich wzrost (ok. dwukrotny w odniesieniu do reakcji prowadzonej w 40°C), zauważalny jest dopiero w temperaturze 50°C. Dla reakcji biegnącej w temperaturze 60°C poszczególne stałe szybkości są już kilkukrotnie wyższe w porównaniu do tych uzyskanych w temperaturze 30°C. W mojej ocenie wynika to prawdopodobnie ze złożoności badanego procesu, a uzyskane wartości stałych szybkości są w istocie sumą stałych wielu reakcji, na które temperatura ma różny wpływ.

## 4.5 METODY PLANOWANIA EKSPERYMENTU

### 4.5.1 HISTORIA

Metody planowania eksperymentu, łączące ze sobą elementy teorii z bezpośrednią praktyką, po raz pierwszy zostały zastosowane w doświadczalnictwie rolniczym przez R. Fishera w latach 20-tych XX wieku. Po drugiej wojnie światowej techniki planowania eksperymentów przeniesione zostały do niektórych gałęzi przemysłu. Głównym miejscem ich zastosowań stał się wówczas przemysł chemiczny, gdzie planowanie eksperymentu służyło między innymi doborowi optymalnych warunków prowadzenia procesu technologicznego, czy też otrzymania substancji o pożądanych właściwościach. Podejmowano również próby zastosowania planowania w badaniach laboratoryjnych w celach poznawczych. Skuteczność metod planowania doświadczeń sprawiła, że w późniejszych latach znalazły one zastosowanie w biologii, medycynie, psychologii. W ostatnim dwudziestoleciu zeszłego wieku nastąpił znaczny wzrost zainteresowania metodami planowania eksperymentu, zarówno w aspektach praktycznych jak też teoretycznych. Związane to było z jednej strony z gwałtownym rozwojem technik obliczeniowych z drugiej strony z powstaniem nowych obszarów zastosowań takich jak chociażby sterowanie i kontrola jakości produkcji [159-160].

### 4.5.2 WPROWADZENIE

Planowanie eksperymentu pozwala na dokładne określenie zamierzonych celów oraz czynności prowadzących do ich osiągnięcia. W ujęciu ogólnym planowanie jest określane jako element metodologii zarządzania, mający na celu podjęcie i zainicjowanie działań, które pozwolą na wywołanie określonych skutków niemogących wystąpić samoistnie. Planowanie jest zatem nieodłącznym elementem każdego procesu decyzyjnego, gdyż pozwala na dokładne określenie cech badanego obiektu, wartości wejściowych i wyjściowych, a także efektywnych procedur badawczych, umożliwiających otrzymanie spodziewanych wyników. Według Fishera prawdziwy eksperyment definiowany jest jako badanie lub testowanie pewnej hipotezy zerowej, w której pewne niezależne zmienne są manipulowane [161]. Obecnie eksperyment określany jest jako proces badawczy jakiegoś zjawiska, w wyniku którego gromadzi się informacje (dane) umożliwiające zdefiniowanie jego modelu. Wyróżnia się różne rodzaje modeli, jednak najczęściej stosowany jest model

matematyczny [162]. W ujęciu bardziej szczegółowym planowanie eksperymentu pozwala na określenie czynników najsilniej oddziałujących na zmienne charakteryzujące badany proces, jak również umożliwia wskazanie wartości czynników, dla których zmienne wynikowe osiągają pożądane wartości lub najmniejsze zmienności. W celu prawidłowego przeprowadzenia procesu planowania doświadczeń należy przede wszystkim szczegółowo sformułować problem badawczy, odpowiednio dobrać czynniki i zmienne charakteryzujące badany proces. Zasadniczym etapem eksperymentu jest jego realizacja oraz odpowiednia analiza otrzymanych wyników, na podstawie której zostaną sformułowane wnioski i zalecenia [159-160, 163].

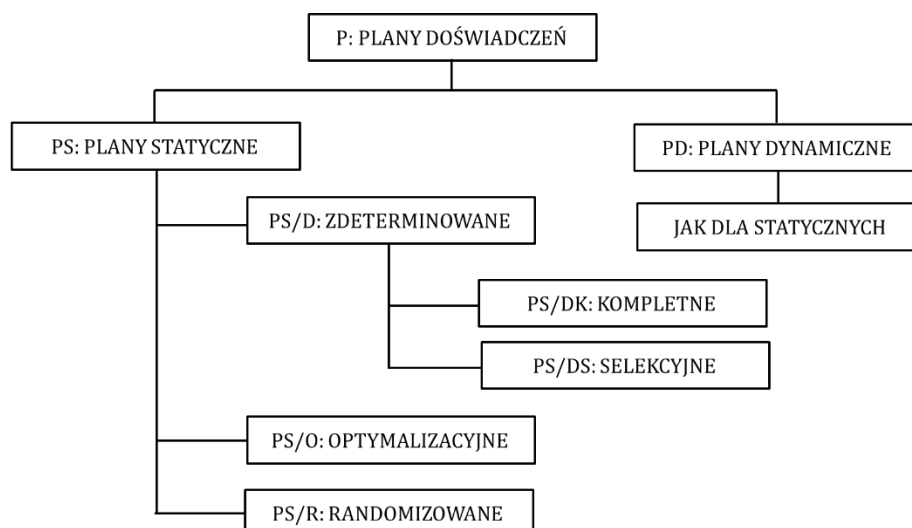
Powyższe etapy tj. planowanie jak i przeprowadzanie eksperymentu składa się na teorię eksperymentu, która obejmuje:

- planowanie eksperymentów,
- metodykę modelowania matematycznego,
- technikę pomiarów,
- analizę wyników pomiarów.

Realizacja tych zadań możliwa jest m. in. dzięki wykorzystaniu odpowiednio dobranych do rodzaju badań planów eksperymentów. Stosując powyższe zasady teorii eksperymentu, ustala się wstępnie cel oraz metodę analizy wyników pomiarów oraz określa się punkty pomiarowe, które otrzymuje się na podstawie określonych procedur matematycznych [159,162].

#### 4.5.3 RODZAJE PLANÓW EKSPERYMENTU

Plany eksperymentu ogólnie podzielić można na plany jakościowe - zapewniające identyfikację niezbędnych lub wszystkich nieznanych parametrów oraz na plany ilościowe, w których optymalizowany jest schemat próbkowania, w taki sposób aby zapewnić możliwość uzyskania maksimum informacji przy jak najmniejszej ilości badań. Uproszczona klasyfikacja planów doświadczeń została przedstawiona na rysunku 19 [164].



**Rys. 19** Uproszczona klasyfikacja planów doświadczeń

Ze względu na zależność zmiennych od czasu plany dzielimy na statyczne - niezależne od czasu oraz dynamiczne, w których przynajmniej jedna zmienna jest zależna od czasu. Istnieje także czynnik związany z ilością pomiarów, która to powinna pozwolić na uzyskanie celu badań w możliwie najkrótszym czasie z wymaganą dokładnością oraz najniższym kosztem. Pod tym kątem plany można podzielić na zdeterminowane (kompletne i selekcyjne), optymalizacyjne (krokowe) i randomizowane [159, 165].

Ze względu na ilość poziomów, na których występują zmienne wejściowe planowanie eksperymentu można podzielić na [166-167]:

- plany dwupoziomowe – stosowane są do identyfikacji liniowych modeli obiektów. W planie dwupoziomowym każda zmienna wejściowa przyjmuje tylko dwa poziomy, a łączna liczba układów planu eksperymentu wynosi  $2^s$ , gdzie „s” jest liczbą zmiennych wejściowych. Unormowane zmienne wejściowe przyjmują wartości  $x$ ,  $x_k = \{-1, 1\}$ . Dla większej liczby zmiennych wejściowych, ze względu na dużą liczbę koniecznych pomiarów, przeprowadzenie eksperymentu całkowitego jest praktycznie niemożliwe. W takich przypadkach stosowane są plany ułamkowe zawierające pewną liczbę układów z planu eksperymentu całkowitego;
- plany trójpoziomowe - umożliwiają identyfikację kwadratowego modelu obiektu, a unormowane zmienne wejściowe przyjmują wartości  $x$ ,  $x_k = \{-1, 0, 1\}$ . W planie trójpoziomowym całkowitym ( $3^s$ ) występuje bardzo gwałtowny wzrost liczby układów wraz ze wzrostem liczby wejść obiektu, a identyfikacja

modelu na podstawie planu trójpoziomowego jest bardziej skomplikowana niż na podstawie planu dwupoziomowego. Niemniej jednak modele kwadratowe (wielomianowe stopnia 2-go) stanowią ważną grupę modeli empirycznych. Stosowane są wówczas, gdy w badanym obszarze występuje punkt stacjonarny, minimum lub maksimum funkcji, a przebieg badanych zjawisk charakteryzuje się dużą nieliniowością, co nie pozwala na stosowanie modeli liniowych;

- plany wielopoziomowe – ten rodzaj planów umożliwia identyfikację modeli liniowo-kwadratowych. Przykładem planu wielopoziomowego jest plan pięciopozio-mowy, który stanowi rozszerzenie planu dwupoziomowego. Wyróżnia się trzy podstawowe rodzaje planów wielopoziomowych:
  - plany kompozycyjne,
  - plany ortogonalne,
  - plany rotatabilne.

#### 4.5.4 ETAPY BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

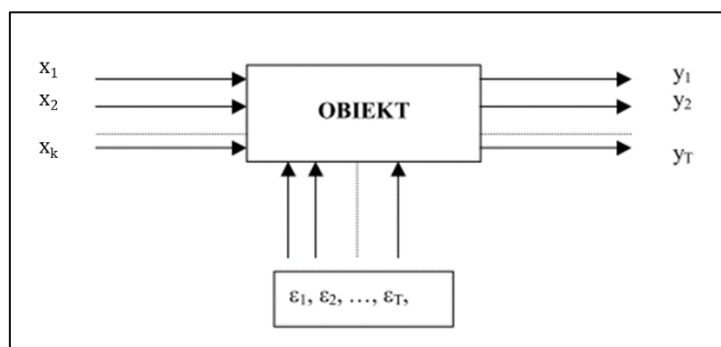
Planowanie eksperymentów prowadzi się w celu wyznaczenia bądź weryfikacji podanego opisu matematycznego modelu obiektu, hipotez badawczych, obserwacji nowych zjawisk oraz ułatwienia obliczeń w fazie opracowywania wyników. W prowadzonych badaniach eksperymentalnych wyróżnić można kilka etapów począwszy od decyzji dotyczących obiektu badań, poprzez przyjęcie stosowanych metod badawczych, na analizie uzyskanych wyników badań skończywszy. Głównym celem powyższych działań jest uzyskanie odpowiedzi na postawione pytania dotyczące badanego obiektu.

Ogólnie przyjęte zasady dotyczące planowania badań doświadczalnych składają się z przedstawionych poniżej etapów [165, 168-169].

##### 1. Charakterystyka obiektu badań.

Pierwszy etap badań polega na wyznaczeniu zagadnienia wymagającego rozwiązania metodą doświadczalną, określeniu wielkości cechujących obiekt badań (wielkości wejściowe, wyjściowe i zakłócające) oraz ustaleniu relacji pomiędzy wielkościami, które należy rozpoznać w wyniku badań doświadczalnych. Obiekt można porównać do „czarnej skrzynki”, która w wyniku zastosowanych wymuszeń „x” generuje

odpowiedzi „y” (rysunek 20). Dzięki wprowadzeniu uniwersalnego modelu obiektu badań uzyskuje się informacje, które opisują następujące wielkości:



**Rys. 20** Uniwersalny model obiektu badań

Przedstawiony na rysunku obiekt badań składa się z:

- „k” wejść  $x_1, x_2, \dots, x_k$  zwanych niezależnymi wielkościami wejściowymi, zmiennymi wejściowymi lub też funkcjami wejścia. Zazwyczaj są to wielkości techniczne, fizyczne, chemiczne, ekonomiczne czy też inne, które są wzajemnie niezależne oraz mierzalne, zalicza się do nich te, które mają wpływ na wielkości wyjściowe. Dla każdej wielkości wejściowej należy określić zakres:

$$x_{k \min} \leq x_k \leq x_{k \max}; \quad k=1,2,\dots,i$$

gdzie:  $i$  – liczba wielkości wejściowych

- „z” wyjść  $y_1, y_2, \dots, y_z$  zwanych zmiennymi zależnymi lub funkcjami odpowiedzi obiektu, przedstawiających mierzalne następstwa działania obiektu

Badany obiekt poddawany jest nieznanym i niemierzalnym zakłóceniom  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_z$ .

Przyjmuje się, że liczba zakłóceń odpowiada liczbie wyjść „z”.

Określenie charakterystyki obiektu badań stanowi podstawę do wyznaczenia celu badań.

## 2. Cel badań doświadczalnych i wybór planu

Etap ten jest ściśle zależny od etapu pierwszego. W przypadku planowania eksperymentu wyróżnia się trzy ogólne cele, na podstawie których wybiera się typ planu:

- wyznaczenie funkcji obiektu badań,
- weryfikacja istotności wpływu wielkości wejściowych,
- wyznaczenie ekstremum obiektu badań.



Wybór celu umożliwia uzyskanie informacji tylko z określonego charakterystycznego zakresu, dla poszczególnych zmiennych i właściwości. W przypadku wyboru celu pierwszego otrzymuje się pełną informację na temat obiektu badań - na podstawie przeprowadzonego doświadczenia uzyskuje się poszczególne wartości współczynników funkcji, która opisuje reakcję badanego obiektu na zmiany zachodzące w przyjętych zakresach. Wybierając cel drugi, uzyskuje się informację, czy wielkości wejściowe mają wpływ na wielkość wyjściową w środowisku zakłóceń losowych. Jeżeli obiekt badań jest bardzo złożony, wykonuje się serie badań eliminacyjnych, mających na celu wykluczenie tych wielkości wejściowych, które mają nieznaczący wpływ na zmianę wielkości wyjściowej. Biorąc pod uwagę cel trzeci, otrzymuje się informację, dla których wielkości wejściowych wielkość wyjściowa osiąga ekstremum i ile ono wynosi.

Plan doświadczeń dobiera się odpowiednio do celu badania. Stawiając za zadanie wyznaczenie funkcji (modelu) obiektu badań, gdzie celem jest ustalenie związków pomiędzy wszystkimi wielkościami wejściowymi a wielkością wyjściową, należy posłużyć się planem z grupy zdeterminowanych (uwarunkowanych). Chcąc zweryfikować istotność wpływu wybranych wielkości wejściowych na wielkości wyjściowe na tle zakłóceń losowych, należy wybrać plan z grupy statycznych randomizowanych (losowych). Stawiając za zadanie wyznaczenie ekstremum obiektu badań, to właściwe plany znajdują się w grupie planów statycznych optymalizacyjnych.

### 3. Metoda badań doświadczalnych

Na tym etapie należy wybrać odpowiedni planu działania, a także określić sposób jego wykonania np. w ilu seriach pomiarowych, z użyciem jakich środków pomiarowych.

### 4. Realizacja badań doświadczalnych

Po dokonaniu wyboru planu realizacji eksperymentu należy przystąpić do pomiarów oraz badań. Pomiary wartości badanych wielkości charakterystycznych realizuje się według przyjętego sposobu z określoną liczbą powtórzeń. Na tym etapie należy zwrócić szczególną uwagę na uniknięcie wystąpienia błędów systematycznych.

### 5. Analiza uzyskanych wyników

Przeprowadzane badania mają doprowadzić do stworzenia opisu matematycznego (modelu matematycznego) analizowanego obiektu. Model obiektu badań przedstawia się w postaci zależności matematycznej nazywanej funkcją modelu,

opisującej związek między wielkościami wejściowymi „x”, a wielkościami wyjściowymi modelu „y”:

$$y=f(x_1, x_2, \dots, x_k, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_T)$$

Ponieważ rzeczywista postać tej funkcji jest nieznana, to obieramy model matematyczny będący funkcją aproksymującą odpowiedzi obiektu w badanym obszarze. Model ten wyznaczmy na podstawie obserwacji wyjść obiektu.

Model matematyczny spełniać powinien kilka warunków:

- być możliwie prosty,
- charakteryzować się dużą dokładnością w punktach, gdzie dokonano pomiarów,
- zapewniać możliwość „sensownej” oceny (aproksymować) wartości wyjścia w punktach, w których nie dokonano pomiarów - wymaganie to ograniczone jest do obszaru badań,
- opis powinien odzwierciedlać cechy jakościowe badanego procesu.

#### 6. Wnioski z badań

Po przeprowadzeniu analizy wyników pomiarów przystępuje się do analizy merytorycznej tj. sporządzenia opisu zaobserwowanych zjawisk. w ramach analizy merytorycznej, dokonuje się oceny poprawności realizacji badań oraz stosowanych metod analizy statystycznej. Wnioski formułuje się w postaci:

- wniosków poznawczych, opisujących nowe poznane zjawiska, prawa itp.,
- wniosków użytkowych (praktycznych), opisujących wdrożenia nowych konstrukcji, technologii,
- wniosków rozwojowych i określających zagadnienia wymagające dalszego rozpoznawania na drodze doświadczalnej.

Zastosowany w pracy plan doświadczeń  $3^2$  (dwuczynnikowy na trzech poziomach) jest statycznym planem zdeterminowanym, kompletnym (z dwoma powtórkami w punkcie centralnym), w którym zastosowano randomizację kolejności przeprowadzenia doświadczeń.

## 5 CZĘŚĆ BADAWCZA

Wszystkie badania będące przedmiotem niniejszej dysertacji realizowane były w ramach dotacji statutowej z MNiSW w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia” w Kędzierzynie-Koźlu.

Niniejszy rozdział poświęcony został przedstawieniu i omówieniu wyników badań będących przedmiotem niniejszej rozprawy. Został on podzielony na pięć głównych bloków tematycznych.

W pierwszej kolejności przedstawiono techniki i metody analityczne stosowane do oceny składu i właściwości uzyskanych w trakcie badań produktów.

W drugim podrozdziale omówiono wyniki badań wstępnych dotyczących syntez żywic rezolowych z zastosowaniem katalizatorów aminowych biegnących w założonych wstępnie warunkach. W toku badań szczególną uwagę zwracano na zawartość nieprzereagowanych substratów tj. formaldehydu i fenolu oraz sumaryczną zawartość fenolu i hydroksymetylofenoli ( $\Sigma(\text{PhHMP})$ ), jak również na właściwości fizykochemiczne, przede wszystkim lepkość produktów. Na podstawie wyników tych badań wytypowany został aminowy katalizator podstawowy oraz zakres zmienności parametrów syntez tj. temperatury oraz ilości katalizatora do następnego etapu badań.

Tematem kolejnego rozdziału były wyniki uzyskane dla syntez z udziałem podstawowego katalizatora aminowego trietyloaminy (TEA) prowadzonych wg matematycznego planu doświadczeń. Na podstawie omówionych w tym podrozdziale wyników, mając na uwadze zawartości nieprzereagowanych substratów,  $\Sigma(\text{PhHMP})$  oraz lepkość uzyskiwanych w toku badań żywic, wytypowano warunki prowadzenia syntez z udziałem katalizatorów klasycznych, katalizatorów aminowych i wybranych układów katalitycznych, będących przedmiotem badań właściwych, które zostały przedstawione w dwóch kolejnych podrozdziałach.

W ostatnim podrozdziale omówiono wyniki badań kinetycznych dla syntez biegnących z udziałem katalizatorów klasycznych, wybranych katalizatorów aminowych oraz układów katalitycznych, składających się z bazowego katalizatora aminowego tj. TEA oraz kokatalizatora będącego inną aminą, w warunkach

wytypowanych na podstawie wyników badań prowadzonych wg matematycznego planu doświadczeń. Podrozdział ten został podzielony na trzy paragrafy. W pierwszej kolejności przedstawiono sposób wyliczania stałej szybkości reakcji oraz omówiono uzyskane wyniki. Następny paragraf poświęcony został omówieniu modeli kinetycznych ubytków stężeń fenolu oraz formaldehydu w czasie syntez. Ostatni paragraf tego podrozdziału zawiera omówienie zmian stężeń mono-, di- i tri-hydroksymetylofenoli w czasie syntez.

## 5.1 TECHNIKI I METODY ANALITYCZNE

Do jakościowej i ilościowej oceny składu chemicznego otrzymanych produktów stosowano HPLC z detekcją UV/VIS i MS (fenol, hydroksymetylofenole oraz formaldehyd <0,5%). Zawartość nieprzereagowanego formaldehydu, w przypadku stężeń >0,5%, oznaczano metodą z chlorowodorkiem hydroksyloaminy zgodnie z normą PN-EN ISO 9397:2002. Do oceny właściwości otrzymanych żywic stosowana była następująca aparatura:

- wiskozymetr Brookfielda – oznaczanie lepkości (wg PN-ISO 2555:2011)
- geltester – oznaczanie czasu żelowania (wg PN-EN ISO 8987:2007)
- wagosuszarka – oznaczanie zawartości substancji nielotnych (wg PN-EN ISO 3251:2004)

Szczegółowy opis stosowanych metod i metodyk analitycznych znajduje się w części eksperymentalnej.

## 5.2 BADANIA WSTĘPNE

Typowa żywica rezolowa stosowana do produkcji tworzyw warstwowych otrzymywana jest zazwyczaj przy stosunku molowym: 1,0 mol PhOH do 1,1÷1,3 mol CH<sub>2</sub>O i charakteryzuje się następującymi właściwościami:\*

- ✓  $\sum(\text{PhHMP}) < 30\%$
- ✓ Zawartość PhOH < 10%
- ✓ Zawartość CH<sub>2</sub>O (0,5-1,0)%
- ✓ Lepkość < 600 mPas
- ✓ Czas żel.<sub>150°C</sub> (160-250) s
- ✓ Zaw. cz. nielotnych <sub>135°C/1h</sub> (58,0-65,0)%

---

\* Wiedza ta pochodzi od odbiorców/użytkowników tego typu żywic

W/w właściwości żywicy zależą od takich czynników jak: temperatura i czas syntezy, stosunek molowy formaldehydu do fenolu oraz rodzaj i ilość katalizatora. Ten ostatni wywiera szczególny wpływ na mechanizm i kinetykę poszczególnych etapów reakcji m.in. powstawanie mono- di- i trihydroksymetylowych, pochodnych fenolu.

Badania wstępne miały na celu wytypowanie podstawowego katalizatora aminowego oraz zakresu zmienności parametrów syntez stosowanych w dalszych badaniach. Przeprowadzono syntezę z udziałem kilku wytypowanych katalizatorów aminowych, różniących się długością łańcucha węglowego, ilością grup aminowych oraz ich rzędowością. Oczekiwany wynik byłoby uzyskanie produktów o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych, co pomógł w wyborze katalizatora podstawowego, będącego równocześnie bazowym składnikiem układów katalitycznych, stosowanego w dalszych badaniach. Na tym etapie badań przyjęto następujący, stały stosunek molowy  $\text{PhOH} : \text{CH}_2\text{O} : \text{katalizator} = 1 : 1,15 : 0,045$  oraz temperaturę wynoszącą  $85^\circ\text{C}$ . Syntezy prowadzono w czterosztykowej kolbie o pojemności  $500\text{ cm}^3$  zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termoparę i chłodnicę zwrotną. Proces otrzymywania żywic prowadzono z założenia przez 5 godzin, z wyjątkiem sytuacji, gdy wysoka lepkość produktu uniemożliwiała kontynuowanie syntezy. Po zakończeniu każdej z syntez produkt ochładzano do temperatury ok.  $20^\circ\text{C}$  i analizowano pod kątem właściwości fizykochemicznych oraz zawartości formaldehydu, fenolu i jego pochodnych hydroksymetylowych.

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 7.

**Tabela 7** Wyniki dla syntez prowadzonych z udziałem katalizatorów aminowych

Lp.	Katalizator	Ilość kat. mol/mol PhOH	Czas synt., godz:min	CH <sub>2</sub> O,%	PhOH,%	Σ(PhHMP),%	Lepkość 20°C, mPa·s	t żel.150°C, s
1	Amoniak	0,045	5:00	0,90	10,50	35,6	290	208
2	Heksyloamina	0,045	5:00	2,42	13,70	37,2	101	196
3	Trietyloamina (TEA)	0,045	5:00	0,10	8,40	45,8	160	186
4	1,2-etanodiamina (1,2-EDA)	0,045	1:30	1,60	4,00	13,95	>15000	.*
5	1,6-heksanodiamina (1,6-HDA)	0,045	5:00	0,95	9,10	31,01	780	172
6	Dietylenotriamina (DETA)	0,045	0:45	0,63	7,93	10,83	>15000	-
7	Trietylenotetraamina (TETA)	0,045	0:35	1,03	7,49	10,22	>15000	-
8	1,2-etanodiamina (1,2-EDA)	0,01	5:00	1,48	8,36	11,65	950	211
9	Dietylenotriamina(DETA)	0,01	3:50	1,26	6,44	9,96	>15000	-
10	Trietylenotetraamina (TETA)	0,01	3:10	2,11	6,13	8,77	>15000	-

\*) „-” brak możliwości wykonania pomiaru, ze względu na bardzo wysoką lepkość produktu

Przeprowadzone badania wykazały, iż uzyskane produkty, oprócz znaczących różnic w składzie chemicznym, charakteryzowały się zróżnicowanymi, w dość szerokim zakresie, właściwościami. Niską zawartość formaldehydu (ok. 0,1%) uzyskano tylko w przypadku zastosowania TEA, jednak wówczas zawartość fenolu i jego hydroksymetylowych pochodnych kształtowała się na zbyt wysokim poziomie. Analiza HPLC wykazała, że zawartość fenolu i hydroksymetylowych pochodnych fenolu była najniższa w przypadku takich katalizatorów jak 1,2-EDA, DETA i TETA, jednak w przypadku tych katalizatorów pozostałe właściwości, a przede wszystkim bardzo wysoka lepkość uzyskanych żywic były dyskwalifikujące. Dla tych najbardziej aktywnych katalizatorów wykonano kolejną serię syntez ze zmniejszoną 3-krotnie ich ilością. Jednakże, uzyskane w tych warunkach produkty charakteryzowały się w dalszym ciągu bardzo wysoką lepkością i zawartością formaldehydu, przekraczającą 1,0%.

W kolejnym etapie badań przyjęto zakres temperatury 70-80°C. W wyższych temperaturach faworyzowane są bowiem reakcje kondensacji i polikondensacji, co skutkuje wysoką zawartością nieprzereagowanych substratów w żywicy. Jako katalizator podstawowy wybrano TEA, gdyż produkt uzyskany z jej udziałem charakteryzował się najniższą zawartością formaldehydu oraz właściwościami mieszczącymi się w wymaganych zakresach.

### 5.3 DOŚWIADCZENIA PLANOWANE Z UDZIAŁEM TRIETYLOAMINY

W celu określenia warunków prowadzenia syntezy, przy których możliwe jest uzyskanie produktu o stosunkowo niskiej zawartości formaldehydu, fenolu i jego hydroksymetylowych pochodnych oraz wymaganych właściwościach aplikacyjnych przeprowadzono serię syntez żywic rezolowych z udziałem katalizatora wytypowanego w poprzednim etapie badań tj. TEA. Syntezy prowadzone były wg matematycznego planu doświadczeń dwuczynnikowego na trzech poziomach  $3^2$  (plan statyczny, zdeterminowany, kompletny z dwoma powtórkami w punkcie centralnym) [170-172], wygenerowanego przy pomocy programu Statgraphics™. Zastosowanie planu eksperymentalnego pozwala na określenie wpływu zmiennych niezależnych na funkcje odpowiedzi i umożliwia uzyskanie matematycznych modeli opisujących ten wpływ. Do badań wytypowano następujące parametry syntezy (zmienne niezależne):

temperatura (Temp) i ilość katalizatora (TEA) oraz założono następujące przedziały zmienności tych parametrów (tabela 8).

**Tabela 8** Przedziały zmienności parametrów syntezy

PARAMETR	JEDNOSTKA/ WYMIAR	ZAKRES ZMIENNOŚCI
TEMPERATURA SYNTEZY	°C	70 - 80
IŁOŚĆ KATALIZATORA	mol/mol PhOH	0,03 - 0,06

Jako funkcje odpowiedzi (zmienne zależne) wybrano stężenia następujących składników w produkcie końcowym CH<sub>2</sub>O, PhOH, 2-HMP i 4-HMP oraz Σ(PhHMP) jak również właściwości fizykochemiczne tj. lepkość, czas żelowania i zawartość substancji nielotnych. W badaniach przyjęto następujący, stały stosunek molowy fenolu do formaldehydu (1,0 : 1,15) oraz stały czas syntezy wynoszący 5 godzin. Syntezy prowadzono wg następującego schematu: fenol oraz formaldehyd (47% roztwór wodny) wprowadzano do kolby w ilościach wynikających z przyjętego stosunku molowego, zawartość kolby ogrzewano do ok. 50°C i wówczas wprowadzono katalizator. Od momentu uzyskania, wynikającej z planu, temperatury syntezy, kontynuowano proces przez 5 godzin. Po zakończeniu kondensacji mieszaninę reakcyjną ochładzano do temperatury 20°C i analizowano pod kątem składu chemicznego i wybranych właściwości. Otrzymane wyniki zostały następnie wykorzystane do określenia zależności funkcyjnych zawartości oznaczanych składników i wybranych właściwości fizykochemicznych od parametrów syntezy.

Plan syntez oraz wartości funkcji odpowiedzi przedstawiono w tabeli nr 9.

Wykorzystując plan doświadczeń zbadano wpływ ilości katalizatora aminowego (0,03-0,06) mol/mol PhOH oraz temperatury syntezy (70-80)°C na skład chemiczny, w szczególności na zawartość nieprzereagowanego formaldehydu, fenolu oraz jego hydroksymetylowych pochodnych i właściwości aplikacyjne otrzymanych żywic fenolowo-formaldehadowych.

Analizę statystyczną wykonano z zastosowaniem pakietu statystycznego STATGRAPHICS™. Poniżej przedstawiono wyniki uzyskane dla poszczególnych funkcji odpowiedzi tj. zależności funkcyjne (równanie 1 – 8) wraz z dokładnymi wartościami współczynników regresji, analizą wariancji oraz zestawienia wartości uzyskanych eksperymentalnie z wartościami wyliczonymi na podstawie równań



(tabela 10 – 33) Zamieszczono również wykresy przedstawiające uzyskane zależności funkcyjne oraz wykresy Pareto-Lorenza obrazujące istotność wpływu badanych czynników na funkcje odpowiedzi (wykres 1 –16). Na wykresie tego typu długość słupka jest proporcjonalna do wartości analizowanego efektu (wyliczonego jako wartość standaryzowana, tzn. podzielona przez jej błąd standardowy), pionowa linia wskazuje, jak duży powinien być efekt, aby być statystycznie istotnym (jego wartość powinna być równa bądź większą niż przyjęty poziom istotności  $\alpha = 0,05$ ) [173-175]. Ponadto słupki obrazujące efekty podzielone są na efekty o charakterze dodatnim (kolor szary) oraz ujemnym (kolor niebieski).

W analizie statystycznej zastosowano następujące oznaczenia:

A : TEA            -        ilość katalizatora TEA, mol/mol PhOH

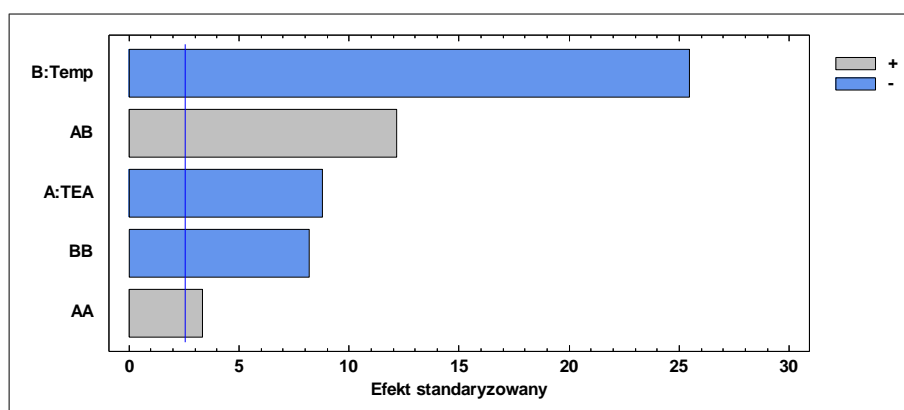
B : Temp         -        temperatura syntezy, °C

oraz kombinacje 2-go stopnia powyższych czynników.

**Tabela 9** Plan eksperymentalny 3<sup>2</sup>

Nr. dośw.	BADANE PARAMETRY		FUNKCJE ODPOWIEDZI							
	Ilość kat., [mol/mol PhOH]	Temp. syntezy, [°C]	PhOH, [%]	2-HMP, [%]	4-HMP, [%]	Σ(PhHMP), [%]	CH <sub>2</sub> O, [%]	Lepkość, [mPa·s]	Zaw. części nielotn., [%]	Czas żelowania, [s]
1	0,06	80	12,41	7,96	5,74	34,71	0,04	147	62,2	190
2	0,06	70	13,62	10,87	8,29	52,17	0,26	49	60,6	216
3	0,045	75	13,76	10,23	7,52	47,75	0,13	61	59,3	217
4	0,06	75	13,72	9,95	7,38	45,55	0,09	73,5	60,1	201
5	0,03	75	14,81	11,2	8,2	52,41	0,33	45	57,7	245
6	0,03	70	16,13	12,85	9,42	62,14	0,66	38	56,8	284
7	0,045	80	11,97	7,78	5,6	35,22	0,08	110	62,3	200
8	0,045	70	14,63	11,75	8,84	55,35	0,38	47	59,2	250
9	0,045	75	13,98	10,44	7,74	48,3	0,1	65	59,6	228
10	0,045	75	13,82	10,34	7,66	47,89	0,12	64	59,9	222
11	0,03	80	11,68	7,97	5,84	36,89	0,19	76	62,0	208
SYNTEZA WYKONANA „POZA PLANEM”										
12	0,12	75	12,99	8,84	6,69	40,62	0,06	128	58,5	210

## ZAWARTOŚĆ FENOLU



**Wykres 1** Istotność wpływu badanych czynników na stężenie PhOH

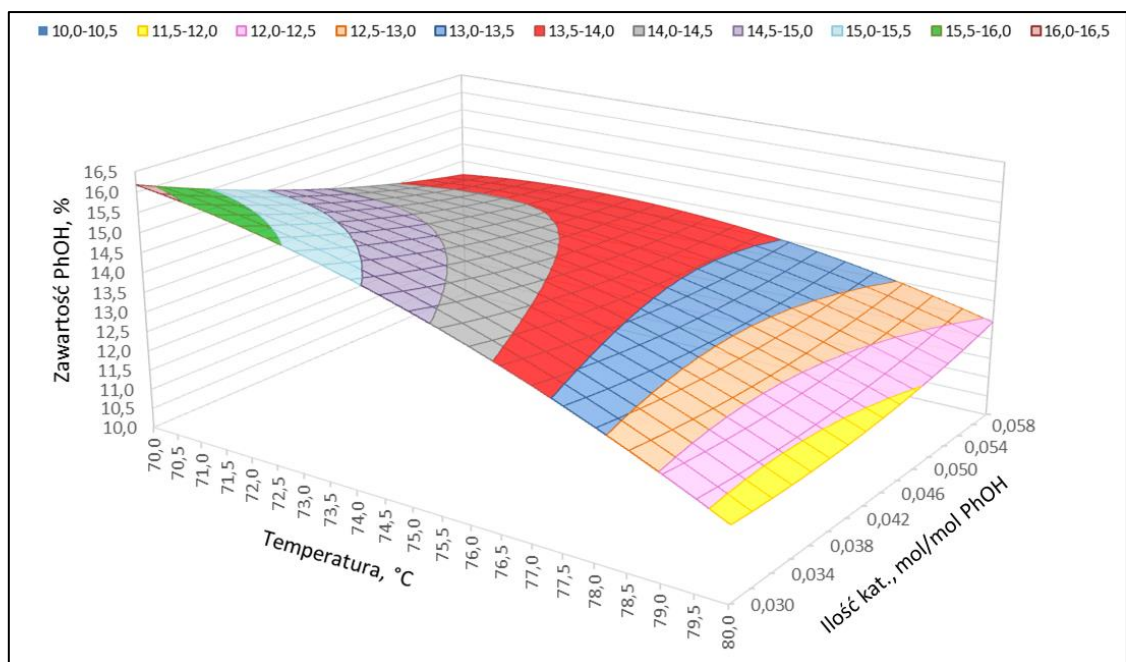
**Tabela 10** Analiza wariancji dla PhOH

ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
A	1,373	1,373	77,27	0,000
B	11,537	11,537	649,35	0,000
AA	0,198	0,198	11,12	0,021
AB	2,624	2,624	147,71	0,000
BB	1,191	1,191	67,06	0,000
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,47%		
Błąd standardowy estymacji		0,133		

$$PhOH = -79,20 - 953,57 \cdot TEA + 3,351 \cdot Temp + 1240,94 \cdot TEA^2 + 10,8 \cdot TEA \cdot Temp - 0,027 \cdot Temp^2 \quad (\text{równanie 1})$$

**Tabela 11** Dokładne wartości współczynników regresji dla PhOH

WSPÓŁCZYNNIK	WARTOŚĆ
stała	-79,1984
A:TEA	-953,573
B:Temp	3,3514
AA	1240,94
AB	10,8
BB	-0,0274316

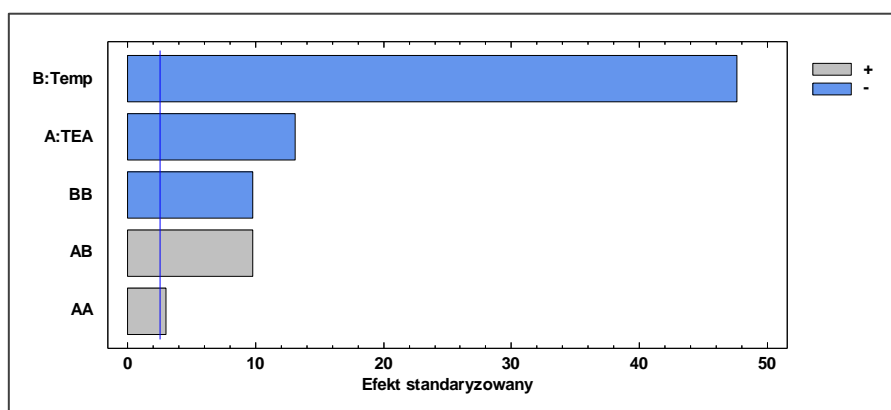


**Wykres 2** Zależność stężenia PhOH od ilości katalizatora (TEA) i temperatury syntezy (Temp)

**Tabela 12** Porównanie wartości rzeczywistych z wartościami wyliczonymi na podstawie równania

NR DOŚW.	WARTOŚĆ OBSERWOWANA	WARTOŚĆ WYLICZONA	PRZEDZIAŁ UFNOŚCI
1	12,41	12,44	12,139÷12,750
2	13,62	13,60	13,293÷13,903
3	13,76	13,91	13,731÷14,082
4	13,72	13,71	13,463÷13,952
5	14,81	14,66	14,420÷14,908
6	16,13	16,17	15,869÷16,480
7	11,97	11,83	11,590÷12,078
8	14,63	14,61	14,363÷14,852
9	13,98	13,91	13,731÷14,082
10	13,82	13,91	13,731÷14,082
11	11,68	11,78	11,476÷12,087

## ZAWARTOŚĆ 2-HMP



**Wykres 3** Istotność wpływu badanych czynników na stężenie 2-HMP

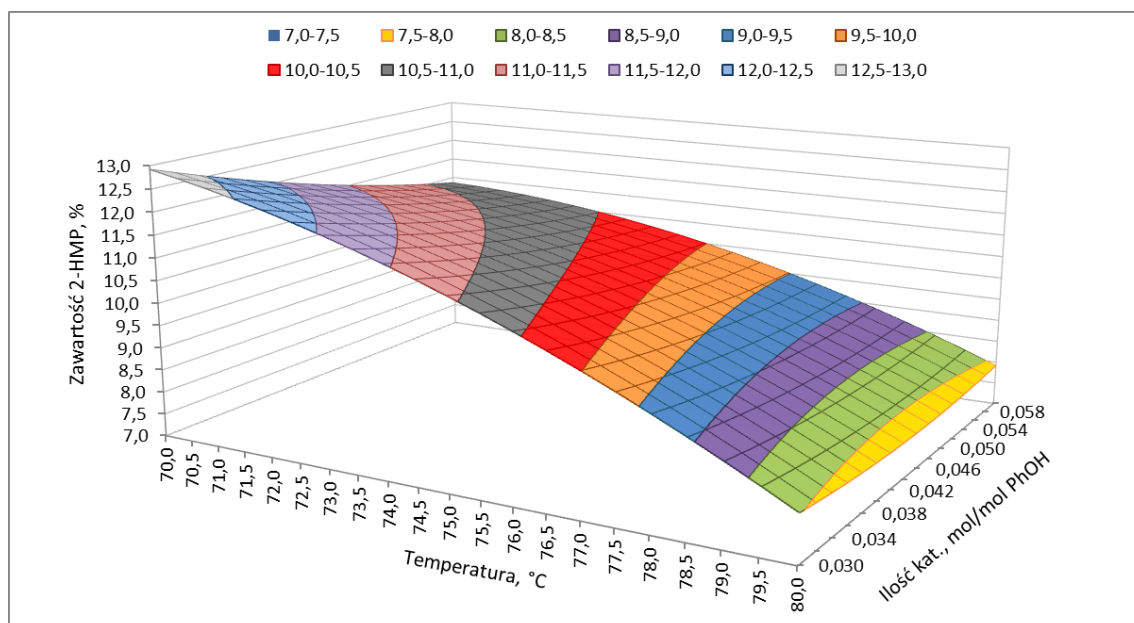
**Tabela 13** Analiza wariancji dla 2-HMP

ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyleń	Średni kwadrat odchyleń	Wartość testu F	Wartość P
A	1,750	1,750	172,11	0,000
B	23,050	23,050	2267,43	0,000
AA	0,092	0,092	9,05	0,030
AB	0,970	0,970	95,44	0,000
BB	0,972	0,972	95,63	0,000
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,81%		
Błąd standardowy estymacji		0,101		

$$2 - HMP = -74,13 - 604,72 \cdot TEA + 3,029 \cdot Temp + 846,78 \cdot TEA^2 + 6,567 \cdot TEA \cdot Temp - 0,025 \cdot Temp^2 \quad (\text{równanie 2})$$

**Tabela 14** Dokładne wartości współczynników regresji dla 2-HMP

WSPÓŁCZYNNIK	WARTOŚĆ
stała	-74,1286
A:TEA	-604,711
B:Temp	3,02934
AA	846,784
AB	6,56667
BB	-0,0247789

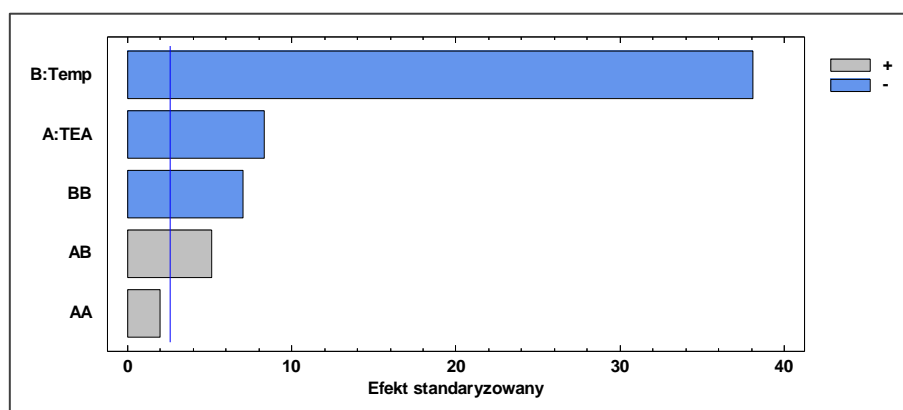


**Wykres 4** Zależność stężenia 2-HMP od ilości katalizatora (TEA) i temperatury syntezy (Temp)

**Tabela 15** Porównanie wartości rzeczywistych z wartościami wyliczonymi na podstawie równania

NR DOŚW.	WARTOŚĆ OBSERWOWANA	WARTOŚĆ WYLICZONA	PRZEDZIAŁ UFNOŚCI
1	7,96	7,92	7,688÷8,150
2	10,87	10,85	10,623÷11,085
3	10,23	10,36	10,223÷10,489
4	9,95	10,01	9,821÷10,191
5	11,2	11,09	10,901÷11,271
6	12,85	12,92	12,688÷13,150
7	7,78	7,78	7,591÷7,961
8	11,75	11,70	11,511÷11,881
9	10,44	10,36	10,223÷10,489
10	10,34	10,36	10,223÷10,489
11	7,97	8,01	7,783÷8,245

## ZAWARTOŚĆ 4-HMP



**Wykres 5** Istotność wpływu badanych czynników na stężenie 4-HMP

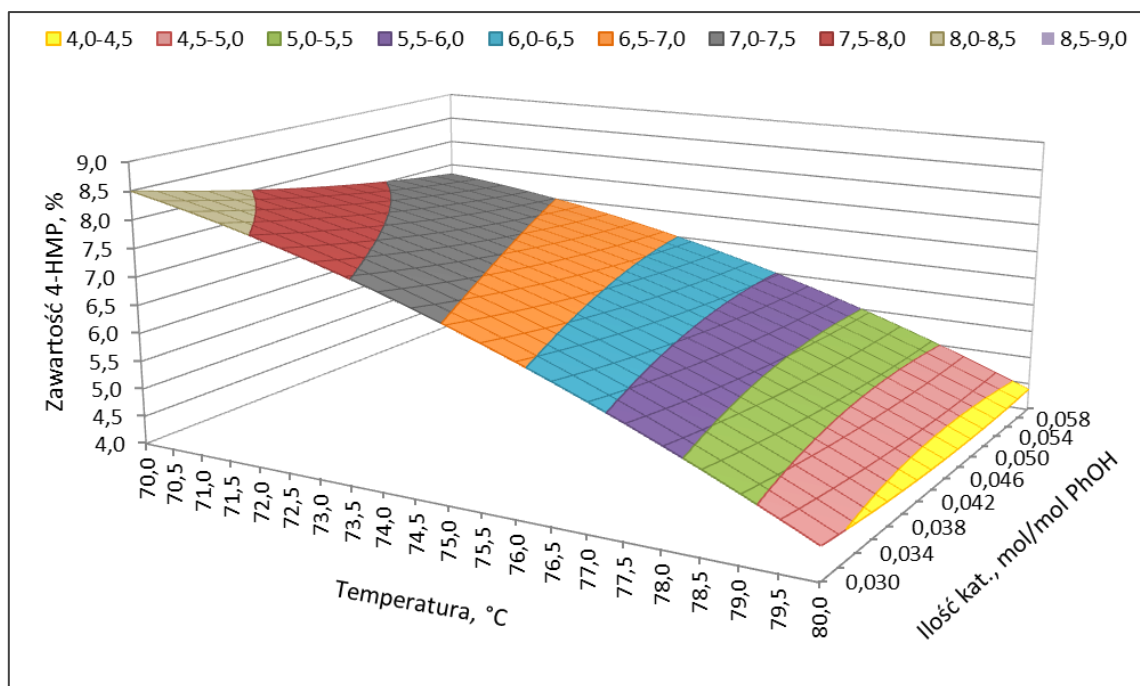
**Tabela 16** Analiza wariancji dla 4-HMP

ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
A	0,700	0,700	69,43	0,000
B	14,633	14,633	1450,47	0,000
AA	0,040	0,040	3,92	0,105
AB	0,265	0,265	26,29	0,004
BB	0,502	0,502	49,73	0,001
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,69%		
Błąd standardowy estymacji		0,100		

$$4 - HMP = -55,31 - 330,28 \cdot TEA + 2,203 \cdot Temp + 555,56 \cdot TEA^2 + 3,433 \cdot TEA \cdot Temp - 0,018 \cdot Temp^2 \quad (\text{równanie 3})$$

**Tabela 17** Dokładne wartości współczynników regresji dla 4-HMP

WSPÓŁCZYNNIK	WARTOŚĆ
stała	-55,3125
A:TEA	-330,278
B:Temp	2,20317
AA	555,556
AB	3,43333
BB	-0,0178



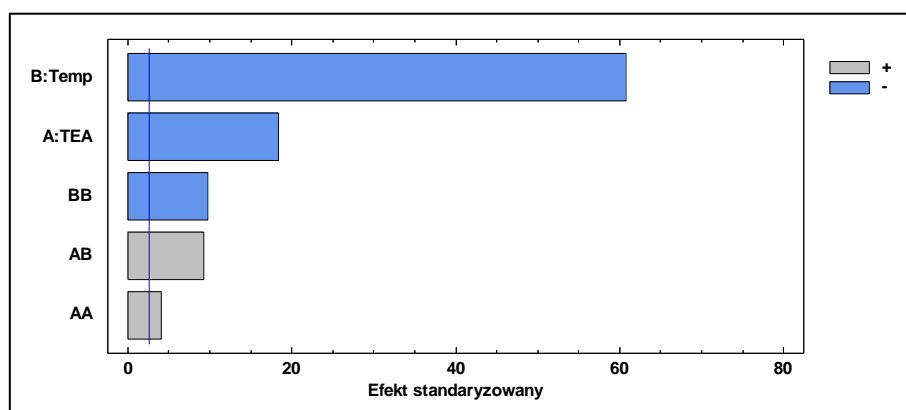
**Wykres 6** Zależność stężenia 4-HMP od ilości katalizatora (TEA) i temperatury syntezy (Temp)

**Tabela 18** Porównanie wartości rzeczywistych z wartościami wyliczonymi na podstawie równania

NR DOŚW.	WARTOŚĆ OBSERWOWANA	WARTOŚĆ WYLICZONA	PRZEDZIAŁ UFNOŚCI
1	5,74	5,68	5,454÷5,914
2	8,29	8,29	8,062÷8,522
3	7,52	7,65	7,518÷7,782
4	7,38	7,43	7,249÷7,618
5	8,2	8,12	7,932÷8,301
6	9,42	9,49	9,261÷9,721
7	5,6	5,64	5,459÷5,828
8	8,84	8,77	8,583÷8,951
9	7,74	7,65	7,518÷7,782
10	7,66	7,65	7,518÷7,782
11	7,97	8,01	7,783÷8,245



## ZAWARTOŚĆ $\Sigma(\text{PhHMP})$



**Wykres 7** Istotność wpływu badanych czynników na stężenie  $\Sigma(\text{PhHMP})$

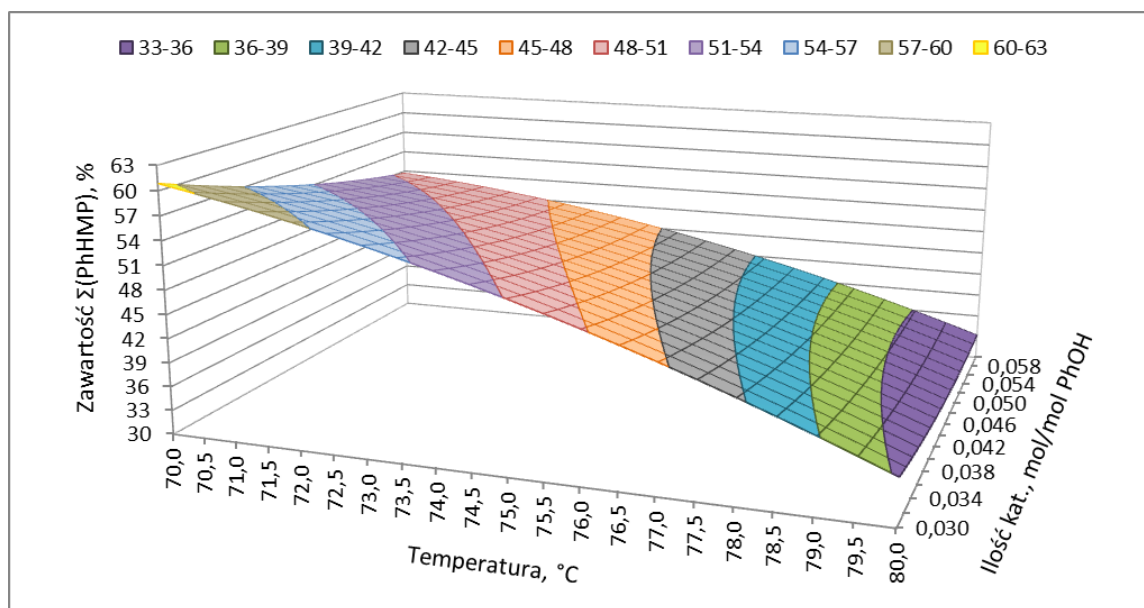
**Tabela 19** Analiza wariancji dla  $\Sigma(\text{PhHMP})$

ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyleń	Średni kwadrat odchyleń	Wartość testu F	Wartość P
A	60,23	60,23	337,45	0,000
B	658,14	658,14	3687,41	0,000
AA	3,07	3,07	17,22	0,009
AB	15,17	15,17	85,00	0,000
BB	17,04	17,04	95,48	0,000
Współczynnik determinacji $R^2$		99,88%		
Błąd standardowy estymacji		0,422		

$$\Sigma(\text{PhHMP}) = -271,49 - 2599,25 \cdot \text{TEA} + 12,30 \cdot \text{Temp} + 4894,74 \cdot \text{TEA}^2 + 25,97 \cdot \text{TEA} \cdot \text{Temp} - 0,104 \cdot \text{Temp}^2 \quad (\text{równanie 4})$$

**Tabela 20** Dokładne wartości współczynników regresji dla  $\Sigma(\text{PhHMP})$

WSPÓŁCZYNNIK	WARTOŚĆ
Stała	-271,485
A:TEA	-2599,25
B:Temp	12,2989
AA	4894,74
AB	25,9667
BB	-0,103747

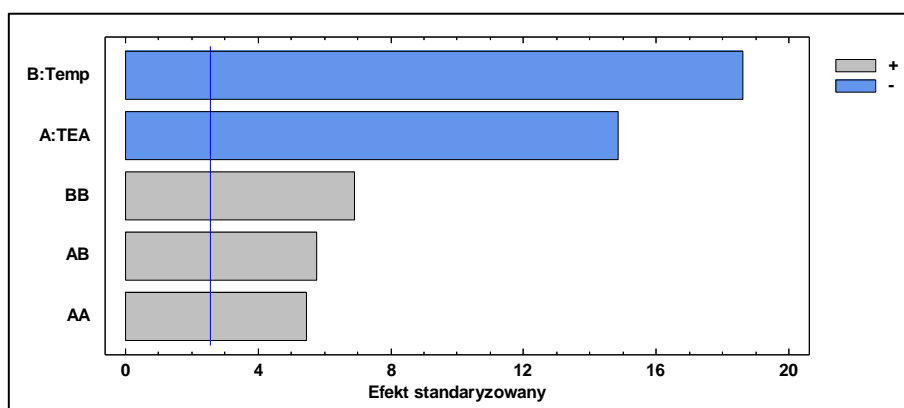


**Wykres 8** Zależność stężenia  $\Sigma(\text{PhHMP})$  od ilości katalizatora (TEA) i temperatury syntezy (Temp)

**Tabela 21** Porównanie wartości rzeczywistych z wartościami wyliczonymi na podstawie równania

NR DOŚW.	WARTOŚĆ OBSERWOWANA	WARTOŚĆ WYLICZONA	PRZEDZIAŁ UFNOŚCI
1	34,71	34,75	33,785÷35,721
2	52,17	51,80	50,837÷52,772
3	47,75	47,94	47,382÷48,497
4	45,55	45,87	45,098÷46,647
5	52,41	52,21	51,435÷52,984
6	62,14	62,04	61,069÷63,004
7	35,22	34,87	34,098÷35,647
8	55,35	55,82	55,045÷56,594
9	48,30	47,94	47,382÷48,497
10	47,89	47,94	47,382÷48,497
11	36,89	37,19	36,227÷38,162

## ZAWARTOŚĆ CH<sub>2</sub>O



**Wykres 9** Istotność wpływu badanych czynników na stężenie CH<sub>2</sub>O

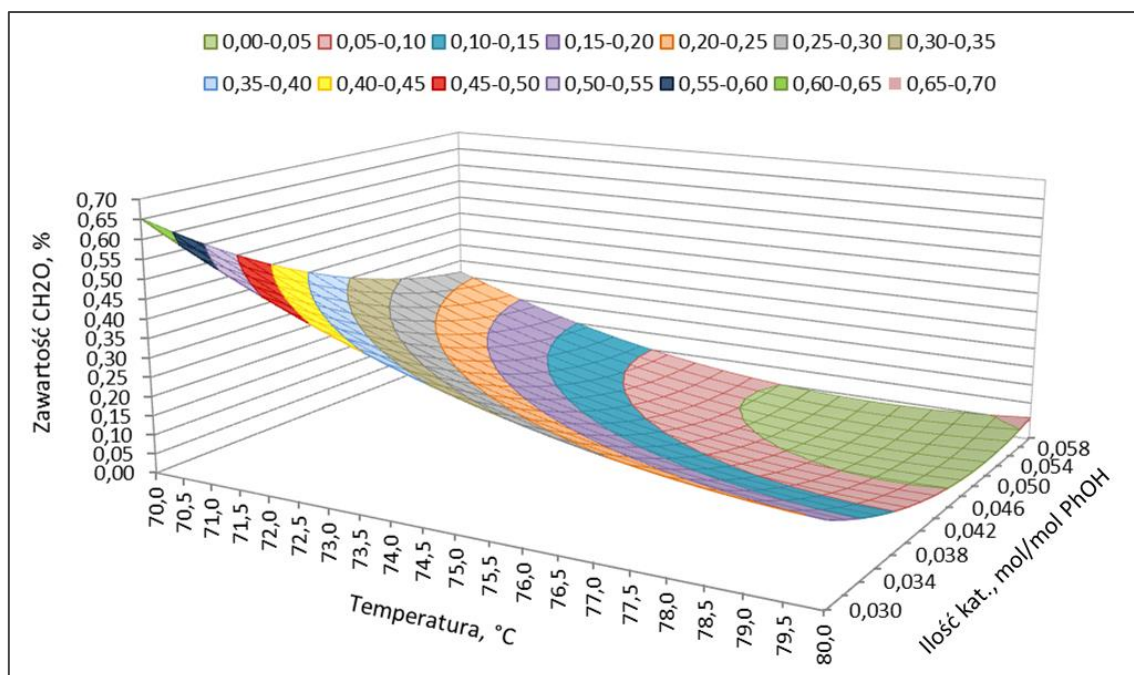
**Tabela 22** Analiza wariancji dla CH<sub>2</sub>O

ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyleń	Średni kwadrat odchyleń	Wartość testu F	Wartość P
A	0,104	0,104	220,28	0,000
B	0,163	0,163	345,94	0,000
AA	0,0141	0,0141	29,76	0,003
AB	0,016	0,016	33,09	0,002
BB	0,023	0,023	47,88	0,001
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,30%		
Błąd standardowy estymacji		0,022		

$$CH_2O = 27,73 - 101,07 \cdot TEA - 0,637 \cdot Temp + 330,99 \cdot TEA^2 + 0,833 \cdot TEA \cdot Temp + 0,004 \cdot Temp^2 \quad (\text{równanie 5})$$

**Tabela 23** Dokładne wartości współczynników regresji dla CH<sub>2</sub>O

WSPÓŁCZYNNIK	WARTOŚĆ
stała	27,7336
A:TEA	-101,067
B:Temp	-0,637342
AA	330,994
AB	0,833333
BB	0,00377895

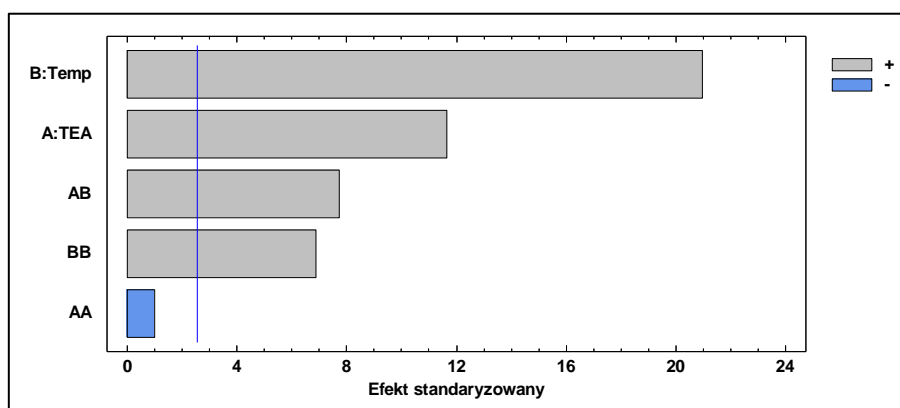


**Wykres 10** Zależność stężenia CH<sub>2</sub>O od ilości katalizatora (TEA) i temperatury

**Tabela 24** Porównanie wartości rzeczywistych  
z wartościami wyliczonymi na podstawie równania

NR DOŚW.	WARTOŚĆ OBSERWOWANA	WARTOŚĆ WYLICZONA	PRZEDZIAŁ UFNOŚCI
1	0,04	0,06	0,009÷0,109
2	0,26	0,26	0,214÷0,314
3	0,13	0,12	0,096÷0,153
4	0,09	0,07	0,027÷0,107
5	0,33	0,33	0,291÷0,370
6	0,66	0,65	0,603÷0,702
7	0,08	0,05	0,014÷0,094
8	0,38	0,38	0,344÷0,424
9	0,10	0,12	0,096÷0,153
10	0,12	0,12	0,096÷0,153
11	0,19	0,20	0,148÷0,247

## LEPKOŚĆ



**Wykres 11** Istotność wpływu badanych czynników na lepkość

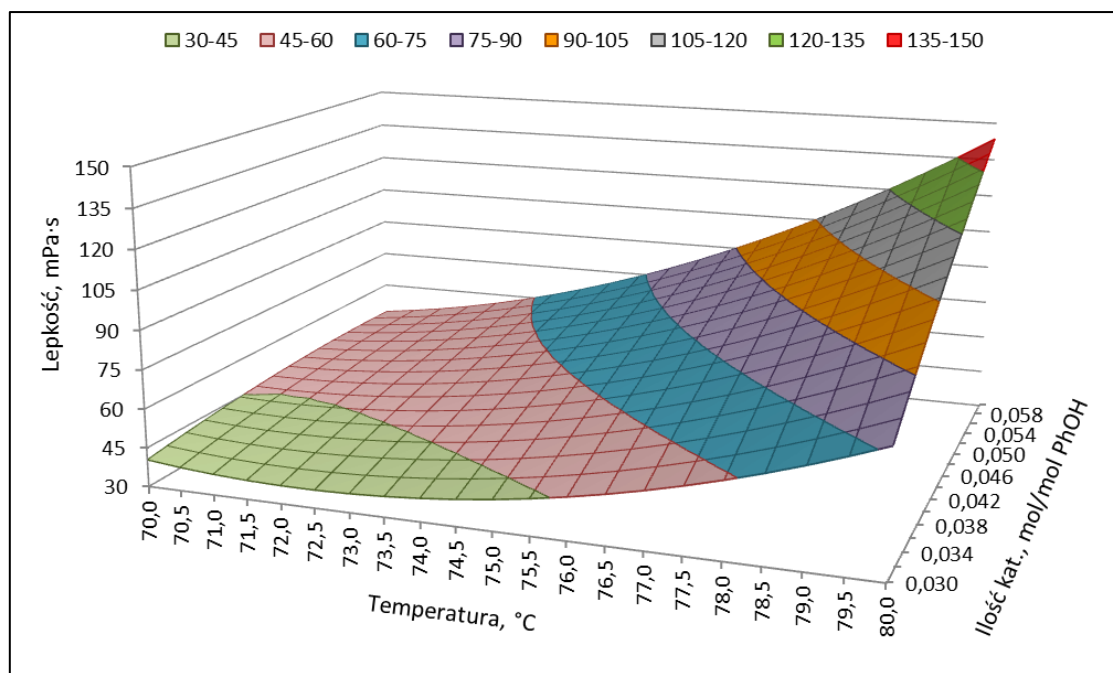
**Tabela 25** Analiza wariancji dla lepkości

ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyleń	Średni kwadrat odchyleń	Wartość testu F	Wartość P
A	2035,04	2035,04	135,51	0,000
B	6600,17	6600,17	439,50	0,000
AA	15,34	15,34	1,02	0,359
AB	900,0	900,0	59,93	0,001
BB	714,11	714,11	47,55	0,001
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,27%		
Błąd standardowy estymacji		3,875		

$$\text{Lepkość} = 3940,42 - 12788,0 \cdot \text{TEA} - 103,10 \cdot \text{Temp} - 10935,7 \cdot \text{TEA}^2 + 200,0 \cdot \text{TEA} \cdot \text{Temp} + 0,672 \cdot \text{Temp}^2 \quad (\text{równanie 6})$$

**Tabela 26** Dokładne wartości współczynników regresji dla lepkości

WSPÓŁCZYNNIK	WARTOŚĆ
stała	3940,42
A:TEA	-12788,0
B:Temp	-103,104
AA	-10935,7
AB	200,0
BB	0,671579

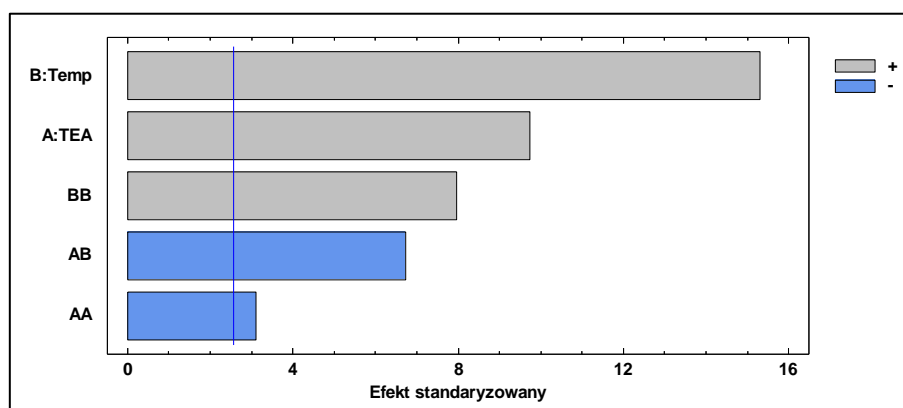


**Wykres 12** Zależność lepkości od ilości katalizatora (TEA) i temperatury syntezy (Temp)

**Tabela 27** Porównanie wartości rzeczywistych z wartościami wyliczonymi na podstawie równania

NR DOŚW.	WARTOŚĆ OBSERWOWANA	WARTOŚĆ WYLICZONA	PRZEDZIAŁ UFNOSCI
1	147,0	143,6	134,72÷152,47
2	49,0	47,3	38,39÷56,14
3	61,0	62,7	57,57÷67,79
4	73,5	78,6	71,53÷85,75
5	45,0	41,8	34,70÷48,91
6	38,0	40,4	31,55÷49,31
7	110,0	112,6	105,54÷119,75
8	47,0	46,3	39,20÷53,41
9	65,0	62,7	57,57÷67,94
10	64,0	62,7	57,57÷67,94
11	76,0	76,8	67,89÷85,64

## ZAWARTOŚĆ CZĘŚCI NIELOTNYCH



**Wykres 13** Istotność wpływu badanych czynników na zawartość części nielotnych

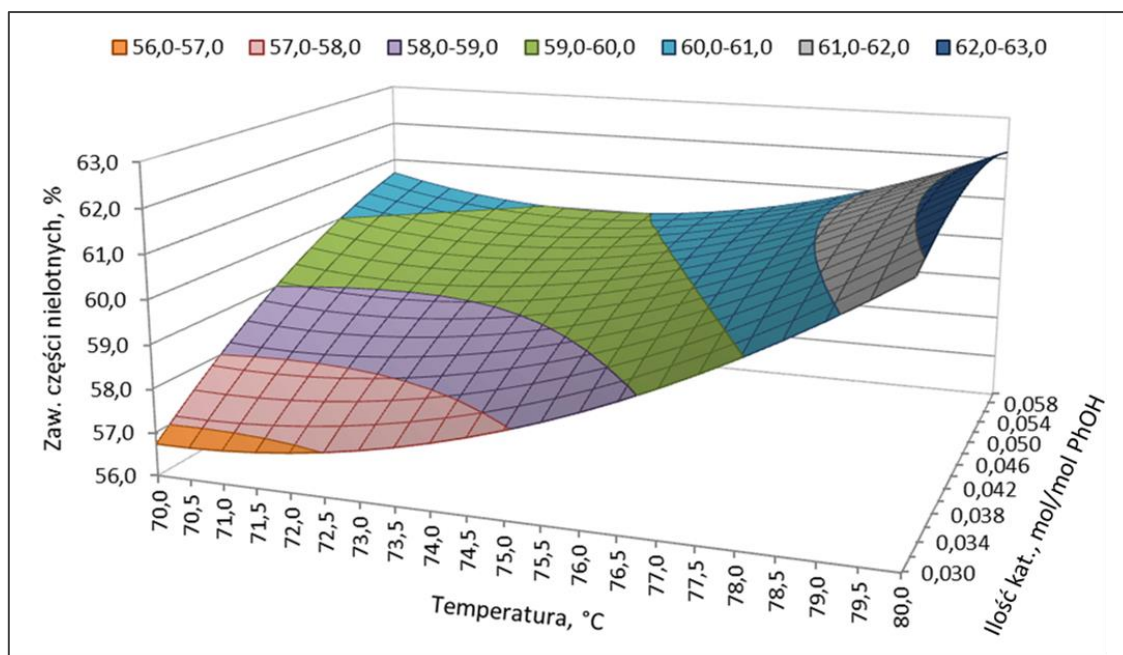
**Tabela 28** Analiza wariancji dla zawartości części nielotnych

ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyleń	Średni kwadrat odchyleń	Wartość testu F	Wartość P
A	6,699	6,699	94,86	0,000
B	16,53	16,53	234,12	0,000
AA	0,681	0,681	9,64	0,027
AB	3,204	3,204	45,37	0,001
BB	4,492	4,492	63,60	0,001
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,87%		
Błąd standardowy estymacji		0,266		

$$\text{Zawartość części nielotnych} = 286,12 + 1172,81 \cdot TEA - 7,120 \cdot Temp - 2304,09 \cdot TEA^2 - 11,93 \cdot TEA \cdot Temp + 0,053 \cdot Temp^2 \quad (\text{równanie 7})$$

**Tabela 29** Dokładne wartości współczynników regresji

WSPÓŁCZYNNIK	WARTOŚĆ
stała	286,122
A:TEA	1172,81
B:Temp	-7,12047
AA	-2304,09
AB	-11,9333
BB	0,0532632



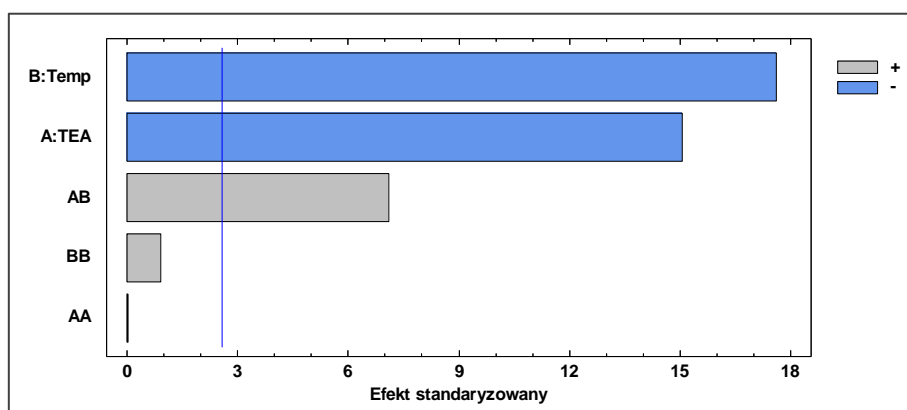
**Wykres 14** Zależność zawartości części nierozpuszczalnych od ilości katalizatora (TEA) i temperatury syntezy (Temp)

**Tabela 30** Porównanie wartości rzeczywistych z wartościami wyliczonymi na podstawie równania

NR DOŚW.	WARTOŚĆ OBSERWOWANA	WARTOŚĆ WYLICZONA	PRZEDZIAŁ UFNOCI
1	62,2	62,2	61,55÷62,77
2	60,6	60,6	60,02÷61,24
3	59,3	59,5	59,18÷59,88
4	60,1	60,1	59,58÷60,55
5	57,7	58,0	57,47÷58,44
6	56,8	56,7	56,12÷57,34
7	62,3	62,5	62,03÷63,01
8	59,2	59,2	58,71÷59,69
9	59,6	59,5	59,18÷59,88
10	59,9	59,5	59,18÷59,88
11	62,0	61,8	61,23÷62,45



## CZAS ŻELOWANIA



**Wykres 15** Istotność wpływu badanych czynników na czas żelowania

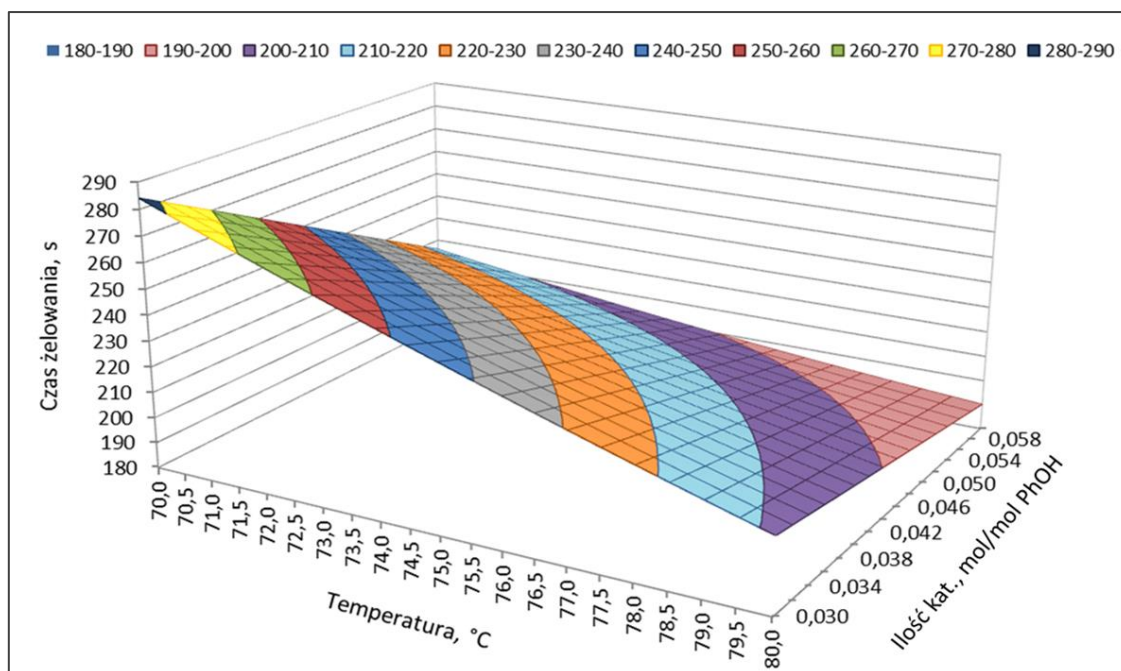
**Tabela 31** Analiza wariancji dla czasu żelowania

ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyleń	Średni kwadrat odchyleń	Wartość testu F	Wartość P
A	2816,67	2816,67	226,45	0,000
B	3850,67	3850,67	309,57	0,000
AA	0,007	0,007	0,00	0,982
AB	625,0	625,0	50,25	0,001
BB	10,67	10,67	0,86	0,397
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,16%		
Błąd standardowy estymacji		3,527		

$$\text{Czas żelowania} = 1692,39 - 13965,5 \cdot \text{TEA} - 24,88 \cdot \text{Temp} + 233,92 \cdot \text{TEA}^2 + 166,67 \cdot \text{TEA} \cdot \text{Temp} + 0,082 \cdot \text{Temp}^2 \quad (\text{równanie 8})$$

**Tabela 32** Dokładne wartości współczynników regresji

WSPÓŁCZYNNIK	WARTOŚĆ
stała	1692,39
A:TEA	-13965,5
B:Temp	-24,8825
AA	233,918
AB	166,667
BB	0,0821053



**Wykres 16** Zależność czasu żelowania od ilości katalizatora (TEA) i temperatury syntezy (Temp)

**Tabela 33** Porównanie wartości rzeczywistych z wartościami wyliczonymi na podstawie równania

NR DOŚW.	WARTOŚĆ OBSERWOWANA	WARTOŚĆ WYLICZONA	PRZEDZIAŁ UFNOŚCI
1	190,0	190,2	182,11÷198,26
2	216,0	215,9	207,77÷223,93
3	217,0	222,6	217,93÷227,23
4	201,0	201,0	195,50÷207,43
5	245,0	244,3	237,83÷250,77
6	284,0	284,2	276,11÷292,26
7	200,0	199,3	192,83÷205,77
8	250,0	245,0	243,50÷256,43
9	228,0	222,6	217,93÷227,23
10	222,0	222,6	217,93÷227,23
11	208,0	208,5	200,44÷216,60

Z przedstawionej analizy statystycznej wynika, że w badanym zakresie zmienności parametrów syntezy w przypadku zawartości PhOH, 2-HMP, CH<sub>2</sub>O oraz Σ(PhHMP) w produkcie końcowym wszystkie analizowane czynniki okazały się być statystycznie istotne tzn. ich graniczny poziom istotności P jest mniejszy od przyjętego poziomu istotności  $\alpha = 0,05$ . W przypadku zawartości 4-HMP jeden z czynników okazał się statystycznie nieistotny ( $P > \alpha$ ), a mianowicie interakcja kwadratowa ilości katalizatora. Zawartości PhOH i jego hydroksymetylowych pochodnych tj. 2-HMP, 4-HMP oraz Σ(PhHMP) opisane równaniami drugiego stopnia w największym stopniu zależą od temperatury syntezy (Temp.). Drugim co do wielkości efektem wpływającym na zawartość 2-HMP, 4-HMP i Σ(PhHMP) okazała się być ilość katalizatora (TEA). W przypadku fenolu ilość katalizatora wywiera również istotny wpływ na jego zawartość, jednakże plasuje się dopiero na trzecim miejscu, za interakcją temperatury i ilości katalizatora. Czynniki wpływającymi w największym stopniu na zawartość formaldehydu okazały się być temperatura syntezy i ilość katalizatora. Z otrzymanych równań opisujących zależności zawartości poszczególnych składników od parametrów syntezy wynika, że podwyższenie temperatury syntezy i zwiększenie ilości katalizatora skutkuje obniżeniem stężenia PhOH, 2-HMP, 4-HMP, Σ(PhHMP) oraz CH<sub>2</sub>O w produkcie końcowym. W wyżej opisanych przypadkach uzyskano bardzo wysokie wartości współczynników determinacji  $R^2 > 99,0\%$  oraz niskie błędy estymacji  $\delta < 0,5\%$ . Porównanie danych eksperymentalnych z wartościami obliczonymi na podstawie równań pokazuje, że wartości te są do siebie bardzo zbliżone, co świadczy o bardzo dobrym dopasowaniu modeli.

Właściwości fizykochemiczne uzyskiwanych produktów tj. lepkość, czas żelowania i zawartość części nietlotnych, w badanym zakresie zmienności parametrów syntezy, okazały się być zależnymi w największym stopniu od temperatury syntezy oraz ilości katalizatora. W przypadku zawartości części nietlotnych wszystkie analizowane czynniki okazały się być statystycznie istotne ( $P < \alpha$ ). W przypadku czasu żelowania czynnikami statystycznie nieistotnymi ( $P > \alpha$ ) okazały się być interakcje kwadratowe tj. interakcja kwadratowa temperatury syntezy (Temp.<sup>2</sup>) oraz ilości katalizatora (TEA<sup>2</sup>), zaś w przypadku lepkości tylko interakcja kwadratowa ilości katalizatora (TEA<sup>2</sup>). Z otrzymanych równań opisujących

zależności lepkości i zawartości części nielotnych od parametrów syntezy wynika, że zwiększenie temperatury syntezy i ilości katalizatora pociąga za sobą wzrost wartości tych właściwości. W przypadku zaś czasu żelowania zarówno wpływ temperatury syntezy jak i ilości katalizatora wykazuje efekt ujemny tzn. zwiększenie ich wartości skutkuje skróceniem czasu żelowania produktu. Równania opisujące zależności właściwości fizyko-chemicznych od badanych czynników charakteryzowały się wysokimi współczynnikami determinacji  $R^2 > 99,0\%$  i niskimi błędami estymacji. W przypadku opisanych wyżej właściwości fizykochemicznych wartości uzyskane empirycznie również mieściły się w 95% przedziale ufności dla wyliczonych z równań wartości średnich.

Najniższą zawartość nieprzereagowanego formaldehydu = 0,04% uzyskano dla następujących warunków syntezy: ilość katalizatora = 0,06 mol/mol PhOH i temperatura syntezy = 80°C, jednakże produkt uzyskany w tych warunkach charakteryzował się zbyt wysoką zawartością fenolu i jego hydroksymetylowych pochodnych  $\Sigma(\text{PhHMP}) = 34,71\%$ . W przypadku zaś fenolu najniższe jego zawartości uzyskano dla następujących warunków ilość katalizatora = 0,03 mol/mol PhOH i temperatura syntezy = 80°C. W celu weryfikacji hipotezy o istotnym wpływie zwiększonej ilości katalizatora na redukcję zawartości tych składników przeprowadzono dodatkowo syntezę ze zwiększoną dwukrotnie jego ilością tj. 0,12 mol/mol PhOH w temperaturze 75°C. Jak wynika z danych zawartych w tabeli 9 dwukrotne zwiększenie ilości katalizatora nie wpływa znacząco na redukcję zawartości tych składników, w porównaniu do syntezy biegnącej w temperaturze 75°C z udziałem 0,06 mola katalizatora uzyskano obniżenie zawartości tych składników zaledwie o 5%.

Reasumując, badania przeprowadzone wg matematycznego planu doświadczeń, mające na celu przede wszystkim zbadanie wpływu ilości katalizatora aminowego (TEA) oraz temperatury syntezy na stężenie PhOH, 2-HMP, 4-HMP,  $\Sigma(\text{PhHMP})$  oraz  $\text{CH}_2\text{O}$  w produkcie końcowym wykazały, iż w badanym zakresie zmienności uzyskanie produktu o założonej niskiej zawartości tych składników nie jest możliwe przy zastosowaniu tylko jednego katalizatora, w tym przypadku TEA.

Mając na uwadze właściwości fizykochemiczne uzyskiwanych produktów (tj. lepkość, czas żelowania, zawartość części nielotnych), na podstawie uzyskanych wyników, do kolejnego etapu badań tj. syntez z udziałem katalizatorów aminowych

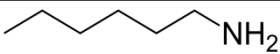
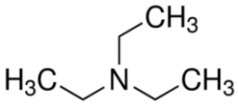
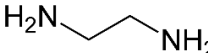
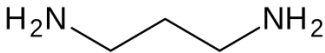
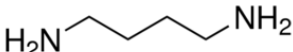
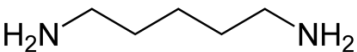
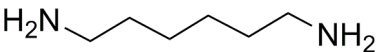
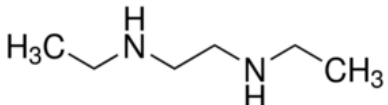
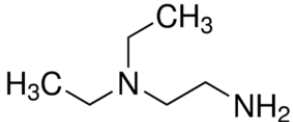
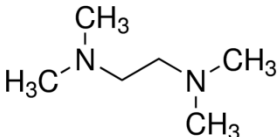
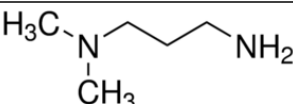
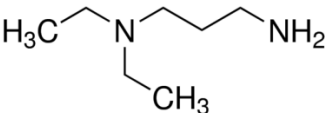
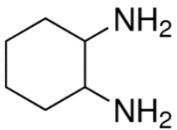
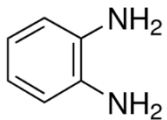
wytypowano następujące warunki prowadzenia syntez: ilość katalizatora - 0,03 mol/mol fenolu oraz temperatura = 75°C. Większa ilość katalizatora czy też wyższa temperatura syntezy mogłyby spowodować pogorszenie właściwości fizykochemicznych i aplikacyjnych uzyskiwanych produktów (np. wysoki stopień skondensowania i zbyt duża lepkość - w przypadku bardziej aktywnych katalizatorów aminowych).

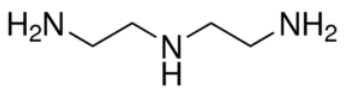
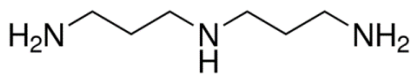
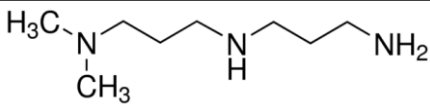
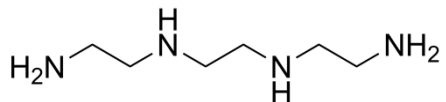
#### 5.4 SYNTEZY Z UDZIAŁEM KATALIZATORÓW KLASYCZNYCH I AMINOWYCH

W ramach tego etapu badań przeprowadzono serię syntez żywic rezolowych z udziałem katalizatorów klasycznych tj. NaOH i NH<sub>3</sub> oraz wytypowanych katalizatorów aminowych w warunkach wybranych w poprzednim etapie. Do badań wytypowano przedstawione w tabeli nr 34 katalizatory aminowe. Przy ich wyborze kierowano się przede wszystkim zróżnicowaną ilością grup aminowych i ich rzędowością, długością łańcucha węglowego oraz izomerią strukturalną. Istotnym kryterium wyboru amin, ze względu na aspekt praktyczny pracy, była również ich cena i dostępność handlowa.

Syntezy z udziałem wytypowanych katalizatorów prowadzono przy stosunku molowym PhOH : CH<sub>2</sub>O : katalizator = 1,0 : 1,15 : 0,03, przez 5 godzin w temperaturze 75°C. Po zakończeniu każdej syntezy otrzymane żywice analizowano oznaczając zawartość nieprzereagowanego fenolu i formaldehydu, sumę fenolu i jego pochodnych hydroksymetylowych oraz właściwości tj.: lepkość oraz czas żelowania i zawartość substancji nielotnych. Dla zdecydowanej większości katalizatorów syntezy udało się przeprowadzić zgodnie z przyjętymi warunkami. Jedynie w przypadku DETA, 1,2-EDA oraz TETA syntezy przerwano przed upływem założonego czasu ze względu na bardzo wysoką lepkość produktów. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 35.

**Tabela 34** Katalizatory aminowe wytypowane do badań

WZÓR	NAZWA
MONOAMINY	
	Heksyloamina
	Trietyloamina (TEA)
DIAMINY	
	1,2-etanodiamina (1,2-EDA)
	1,3-propanodiamina (1,3-PDA)
	1,4-butanodiamina
	1,5-pentanodiamina
	1,6-heksanodiamina (1,6-HDA)
	N,N'-dietyloetylenodiamina (N,N'-DEEDA)
	N,N-dietyloetylenodiamina (N,N-DEEDA)
	N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina
	N,N-dimetylo-1,3-propanodiamina
	N,N-dietylo-1,3-propanodiamina
	1,2-cykloheksanodiamina (1,2-CHDA)
	1,2-fenylenodiamina

TRIAMINY	
	Dietylenotriamina (DETA)
	Dipropylenotriamina (DPTA)
	N,N-dimetylodipropylenotriamina (N,N-DMDPTA)
TETRAAMINA	
	Trietylenotetraamina (TETA)

Z danych zawartych w tabeli 35 wynika, że żywice otrzymane z udziałem katalizatorów klasycznych charakteryzowały się bardzo wysoką zawartością fenolu i jego hydroksymetylowych pochodnych, która wynosiła blisko 50%. Ponadto w przypadku żywicy uzyskanej w obecności amoniaku zawartość nieprzereagowanego formaldehydu kształtowała się na bardzo wysokim poziomie, sięgającym 5%. Żywice otrzymane z zastosowaniem nowych, zaproponowanych przeze mnie katalizatorów tj. 1,2-EDA, N,N'-DEEDA, DETA czy TETA charakteryzowały się bardzo niską sumaryczną zawartością fenolu i jego hydroksymetylowych pochodnych, która wynosiła <20%. Jednakże w przypadku syntez prowadzonych z udziałem tych katalizatorów uzyskane produkty charakteryzowały się zbyt wysoką zawartością nieprzereagowanego formaldehydu tj. > 0,5%. Ponadto lepkość produktów otrzymanych w obecności tych katalizatorów była bardzo wysoka, co uniemożliwiało szczegółową analizę ich właściwości i ewentualne późniejsze zastosowanie aplikacyjne. W przypadku DETA oraz TETA, czas syntez uległ znacznemu skróceniu - poniżej 2 godzin, ze względu na bardzo wysoką lepkość produktów, co uniemożliwiało wykonanie analiz tj. lepkości, czasu żelowania czy zawartości substancji nielotnych. Produkty otrzymane z udziałem tych katalizatorów charakteryzowały się ponadto bardzo wysoką zawartością formaldehydu tj. > 3%. Interesujące wyniki uzyskano dla syntez prowadzonych z udziałem N,N-DMDPTA oraz DPTA, otrzymane produkty charakteryzowały się jednocześnie niską zawartością formaldehydu tj. <0,5% oraz stosunkowo niską zawartością fenolu i jego hydroksymetylowych pochodnych <30%, jednakże ze względu na wysoką lepkość nie

spełniały one wymagań aplikacyjnych. W przypadku pozostałych katalizatorów aminowych sumaryczna zawartość fenolu i hydroksymetylofenoli znacznie przewyższała 30%, a w niektórych przypadkach wynosiła nawet powyżej 50%. Jak wynika z danych zawartych w tabeli 35 w przyjętych warunkach i przy zastosowaniu wyłącznie jednego spośród badanych katalizatorów aminowych, nie jest możliwe uzyskanie produktu spełniającego wymagania aplikacyjnie i charakteryzującego się jednocześnie niską zawartością formaldehydu, fenolu i hydroksymetylofenoli.



**Tabela 35** Wyniki dla produktów uzyskanych podczas syntez z udziałem katalizatorów odniesienia i katalizatorów aminowych

STOSUNEK MOŁOWY PHOH : CH <sub>2</sub> O : KATALIZATOR = 1,0 : 1,15, : 0,03, Temp.=75°C							
KATALIZATOR	Czas, godz:min	CH <sub>2</sub> O, %	PhOH, %	Σ(PhHMP), %	Lepkość <sub>(20°C)</sub> mPa·s	t. żel (150°C) s	Zaw. subst. nielot. (135°C), %
Amoniak	5:00	5,13	20,03	44,57	32	421	54,23
NaOH	5:00	0,20	15,61	48,53	60	164	59,0
Heksyloamina	5:00	6,57	21,50	47,25	38	344	55,8
TEA	5:00	0,33	14,94	53,98	45	245	57,7
1,2-EDA	3:00	2,34	10,69	18,68	>15000	.*	-
1,3-PDA	5:00	1,53	11,57	20,54	>15000	-	-
1,4-butanodiamina	5:00	2,13	15,01	32,14	227	180	61,1
1,5-pentanodiamina	5:00	2,79	15,76	37,95	181	166	61,7
1,6-HDA	5:00	2,90	16,11	40,35	210	154	62,1
N,N'-DEEDA	5:00	0,91	8,38	15,54	>15000	-	-
N,N-DEEDA	5:00	0,68	15,88	47,15	74	202	60,1
N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina	5:00	0,87	15,10	53,83	42	202	58,52
N,N-dimetylo-1,3-propanodiamina	5:00	0,43	13,99	45,30	64	180	59,6
N,N-dietylo-1,3-propanodiamina	5:00	0,35	13,47	40,90	66	250	59,97
1,2-CHDA	5:00	2,42	11,52	21,90	>15000	-	-
1,2-fenyletylenodiamina	5:00	2,58	19,41	54,70	30	364	56,8
DETA	1:52	3,02	8,61	11,23	>15000	-	-
DPTA	5:00	0,41	9,97	21,85	13000	138	64,3
N,N-DMDPTA	5:00	0,13	10,75	27,58	1540	164	63,84
TETA	1:30	4,05	7,98	9,57	>15000	-	-

\*) „-” brak możliwości wykonania pomiaru, ze względu na zbyt wysoką lepkość produktu

## 5.5 SYNTEZY Z UDZIAŁEM UKŁADÓW KATALITYCZNYCH

W ramach tego etapu badań przeprowadzono serię syntez żywic rezolowych z udziałem układów katalitycznych składających się z bazowego katalizatora aminowego tj. TEA oraz kokatalizatora będącego inną aminą w ilości (0,03 mol + 0,005 mol)/mol PhOH. Przy wyborze katalizatorów aminowych wchodzących w skład układów katalitycznych kierowano się wynikami uzyskanymi w poprzednim etapie, przede wszystkim niską zawartością PhOH i  $\Sigma(\text{PhHMP})$  w produktach uzyskanych z ich udziałem. Zamysł był następujący - TEA będąca bazowym składnikiem układów katalitycznych – zapewnić miała niską zawartość  $\text{CH}_2\text{O}$  i odpowiednie właściwości produktu a dodatek katalizatora aminowego zredukować miał zawartość PhOH i  $\Sigma(\text{PhHMP})$ . Syntezy prowadzono wg schematu zamieszczonego w poprzednim podrozdziale, w tej samej temperaturze i przy tym samym stosunku molowym fenolu do formaldehydu.

W toku badań szczególną uwagę zwracano na wpływ zastosowanego układu katalitycznego na zawartość nieprzereagowanego formaldehydu oraz sumaryczną zawartość fenolu i jego hydroksymetylowych pochodnych w produktach końcowych. W tabeli nr 36 zestawiono właściwości fizykochemiczne oraz skład żywic otrzymanych z udziałem układów katalitycznych z właściwościami żywicy odniesienia katalizowanej TEA w ilości 0,035 mol/mol PhOH. Z danych zawartych w tabeli wynika, że żywica otrzymana z udziałem katalizatora odniesienia tj. trietyloaminy charakteryzuje się odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi, jedynym jej mankamentem jest wysoka sumaryczna zawartość fenolu i jego pochodnych hydroksymetylowych przewyższająca 50%. Zawartość formaldehydu wyniosła 0,19%, a lepkość żywicy była stosunkowo niska i wyniosła 50 mPa·s. W przypadku najbardziej aktywnych katalizatorów z poprzedniego etapu badań tj. TETA i DETA, zastosowanie ich w układzie katalitycznym z TEA skutkowało wydłużeniem czasu syntezy, co umożliwiło uzyskanie produktów o wymaganej zawartości  $\text{CH}_2\text{O}$  oraz  $\Sigma(\text{PhHMP})$ . Ponadto produkty otrzymane z ich udziałem charakteryzowały się właściwościami fizykochemicznymi mieszczącymi się w wymaganych zakresach. Żywica uzyskana w obecności 1,2-EDA zawierała graniczną zawartość formaldehydu 0,1%, jednakże sumaryczna zawartość fenolu i hydroksymetylofenoli przekraczała 40%. Jak wynika z danych zawartych

w tabeli 36 zastosowanie układów katalitycznych umożliwia uzyskanie produktu spełniającego wszystkie założone wcześniej wymagania, zarówno te dotyczące składu chemicznego jak i właściwości fizykochemicznych i aplikacyjnych. W przypadku żywic otrzymanych z udziałem katalizatorów tj. N,N'-DEEDA oraz 1,2-CHDA zastosowanych łącznie z TEA uzyskano produkty zawierające znacznie wyższą zawartość  $\Sigma(\text{PhHMP})$  w odniesieniu do produktów katalizowanych wyłącznie tymi aminami. Zauważyć także należy, że żywice uzyskane z zastosowaniem nowych, zaproponowanych w niniejszej pracy układów katalitycznych tj. TEA + drugi katalizator aminowy (0,03 mol + 0,005 mol)/mol PhOH, w każdym przypadku charakteryzowały się niższą zawartością nieprzereagowanego formaldehydu w stosunku do produktów otrzymanych z udziałem wyłącznie tych katalizatorów aminowych w ilości 0,03 mol/mol PhOH.

**Tabela 36** Wyniki dla produktów uzyskanych podczas syntez z udziałem układów katalitycznych TEA+kokatalizator

STOSUNEK MOŁOWY PhOH : CH <sub>2</sub> O : TEA : KOKATALIZATOR = 1,0 : 1,15, : 0,03 : 0,005, Temp.=75°C							
KOKATALIZATOR	Czas, godz.:min	CH <sub>2</sub> O, %	PhOH, %	Σ(PhHMP), %	Lepkość <sub>(20°C)</sub> , mPa·s	t. żel <sub>(150°C)</sub> , s	Zaw. subst. nielot. <sub>(135°C)</sub> , %
TEA*	5:00	0,19	14,61	50,54	50	239	58,3
1,2-EDA	5:00	0,10	14,84	43,19	76	224	61,2
1,3-PDA	5:00	0,23	12,28	36,85	90,0	212	62,4
1,6-HDA	5:00	0,34	13,82	47,43	64,0	240	64,0
N,N'-DEEDA	5:00	0,17	12,46	39,98	80	221	63,1
N,N-DEEDA	5:00	0,25	13,93	47,19	67	201	60,4
1,2-CHDA	5:00	0,27	13,33	39,6	86	236	60,97
DETA	5:00	0,09	9,95	26,45	495	152	64,4
DPTA	5:00	0,23	12,76	39,04	86	230	62,1
N,N-DMDPTA	5:00	0,16	13,01	42,15	68,0	221	59,4
TETA	5:00	0,05	9,66	27,23	520	204	64,6

\* ) TEA w ilości (0,03+0,005)mol/mol PhOH

## 5.6 BADANIA KINETYCZNE

W toku badań kinetycznych syntezy prowadzono z udziałem tych samych układów katalitycznych oraz katalizatorów aminowych wchodzących w ich skład, co w poprzednim etapie badań, przy tym samym stosunku molowym PhOH : CH<sub>2</sub>O : katalizator/układ katalityczny = 1,0 : 1,15 : 0,03/(0,03+0,005), w tej samej temperaturze tj. 75°C i przez ten sam czas wynoszący 5 godzin. W trakcie syntez, w ściśle określonych odstępach czasowych, z mieszaniny reakcyjnej pobierano próbki. Każda z pobranych próbek była natychmiast zamrażana w mieszaninie oziębiającej (suchy lód : metanol o temperaturze ok. -60°C), przez co skutecznie spowalniano zachodzące reakcje chemiczne, aż do momentu ich analizy. Po zakończeniu każdej z syntez, próbki analizowano oznaczając w nich zawartość nieprzereagowanego fenolu, hydroksymetylofenoli oraz formaldehydu. Uzyskane wyniki posłużyły później do wyznaczenia stałych szybkości reakcji oraz zależności funkcyjnych zmian stężeń substratów.

### 5.6.1 STAŁA SZYBKOŚCI REAKCJI

Zgodnie z danymi literaturowymi przyjmuje się, że reakcja fenolu z formaldehydem, przebiegająca w środowisku zasadowym jest reakcją II rzędu [24, 152, 155, 176]. Szybkość tej reakcji określa ogólne równanie II stopnia:

$$v = k \cdot [F] \cdot [P] \quad (\text{równanie 9})$$

gdzie:

[F] - stężenie formaldehydu, mol/dm<sup>3</sup>

[P] - stężenie fenolu, mol/dm<sup>3</sup>

k - stała szybkości reakcji

W przypadku złożonych reakcji chemicznych np. reakcja fenolu z formaldehydem w środowisku zasadowym, podczas których zachodzą również reakcje równoległe, następne i konkurencyjne, a więc powstaje mieszanina produktów, szybkość reakcji najłatwiej wyrazić można poprzez ubytki stężeń substratów w funkcji czasu [6, 7, 9,11].

W celu normalizacji i jednocześnie uproszczenia danych eksperymentalnych, występujące w równaniu 9 stężenie wolnego formaldehydu wyrażono w postaci funkcji stężenia fenolu.

$$[F] = f([P]) \quad (\text{równanie 10})$$

Po uwzględnieniu tego założenia równanie 9 można zapisać następująco:

$$v = k \cdot f([P]) \cdot [P] \quad (\text{równanie 11})$$

Postać różniczkowa równania 11 wyraża się następująco:

$$\frac{d[P]}{dt} = -k \cdot f([P]) \cdot [P] \quad (\text{równanie 12})$$

a po rozdzieleniu zmiennych otrzymuje się równanie:

$$-\frac{d[P]}{[P] \cdot f([P])} = k \cdot dt \quad (\text{równanie 13})$$

Równanie to można obustronnie całkować w granicach wynikających z danych eksperymentalnych, otrzymując:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-d[P]}{[P] \cdot f([P])} = k \cdot t_i \quad (\text{równanie 14})$$

Indeks „0” oznacza stan początkowy ( $t=0$ ), natomiast indeks „i” oznacza stan osiągnięty po czasie  $t_i$ .

Oznaczając całkę po lewej stronie równania symbolem  $I(P_i)$ , równanie 15 można zapisać w prostej formie jako:

$$I(P_i) = k \cdot t_i \quad (\text{równanie 15})$$

Współczynnik kierunkowy powyższego równania jest stałą szybkości reakcji  $k$ , wyrażoną jako odwrotność wymiaru czasu [ $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{godz}^{-1}$ ].

### 5.6.1.1 KATALIZATORY KLASYCZNE I AMINOWE

Poniżej zaprezentowano obliczenia stałych szybkości reakcji, według metodyki zaprezentowanej w punkcie 5.6.1, dla syntez żywic rezolowych biegnących w obecności katalizatorów klasycznych tj. amoniak i wodorotlenek sodu oraz wybranych katalizatorów aminowych (0,03 mol/mol PhOH).

#### DOŚWIADCZENIE NR 1 NH<sub>3</sub>

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

$$[F] = \frac{1}{\left(-0,0687 + \frac{1,3724}{[P]}\right)}; R^2 = 98,70\%$$

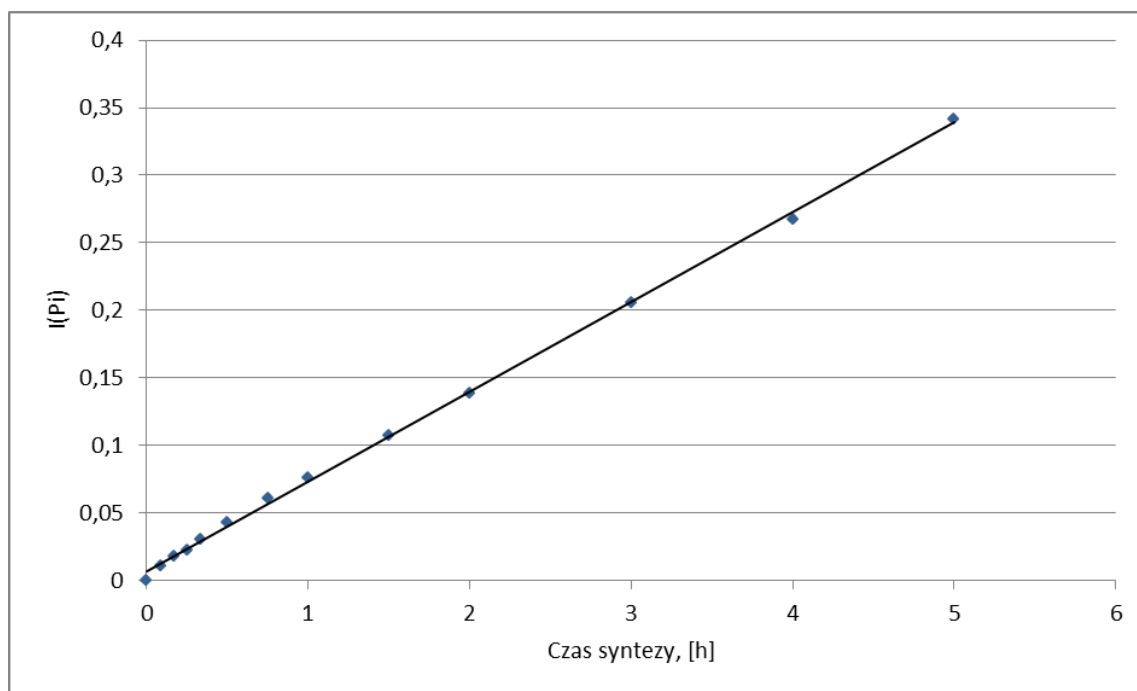
**(równanie 16)**

Po podstawieniu równania nr 16 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{\frac{1,3724}{-0,0687 + \frac{1,3724}{[P]}}} d[P] = \frac{1,3724}{[P]} + 0,0687 \cdot \ln[P] \Big|_{P_0}^{P_i}$$

**(równanie 17)**

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od P<sub>0</sub> do P<sub>i</sub> wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 17.



**Wykres 17** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 1,  $\text{NH}_3$ )

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 37. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 37** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 1)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,0664	0,0006	111,94	3,62E-18
B	0,0067	0,0013	5,3594	0,0002
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyleń	Średni kwadrat odchyleń	Wartość testu F	Wartość P
Model	0,1340	0,1340	12529,44	3,62E-18
Reszty	0,0001	1,12E-05		
Współczynnik korelacji R		0,999		
Współczynnik determinacji $R^2$		99,91%		
Błąd standardowy estymacji		0,0033		

**Stała szybkości reakcji:  $0,066 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$**



## DOŚWIADCZENIE NR 2 NaOH

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

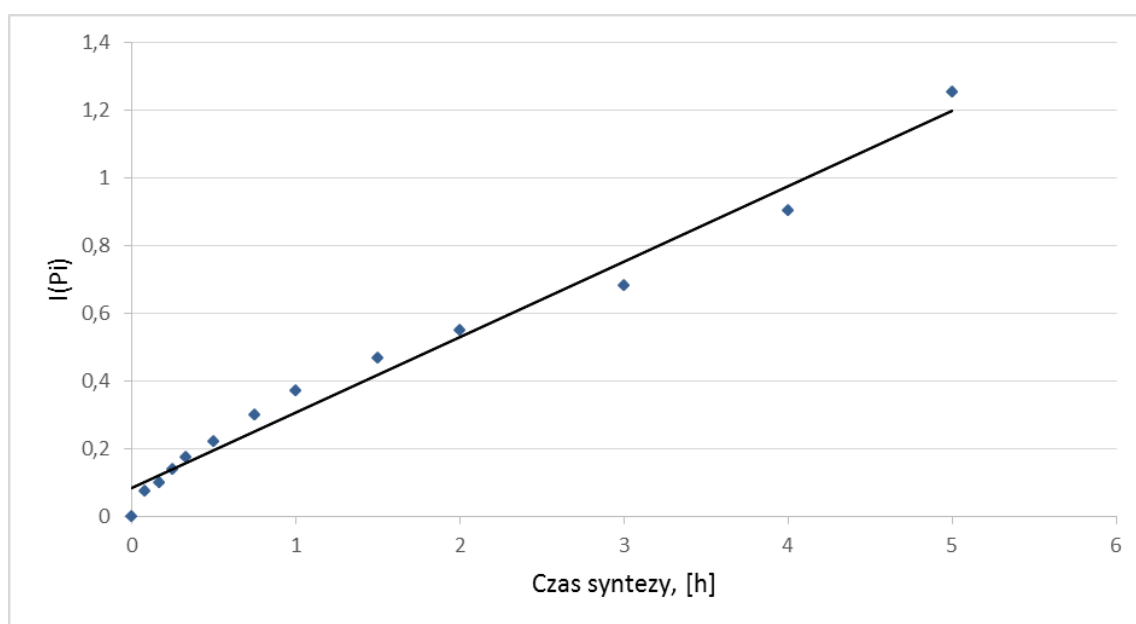
$$[F] = -2,7128 + 1,6761 \cdot [P]; R^2 = 98,76\% \quad (\text{równanie 18})$$

Po podstawieniu równania nr 18 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-2,7128 \cdot [P] + 1,6761 \cdot [P]^2} d[P] = 0,3686 \cdot \ln[P] - 0,3686 \cdot \ln([P] - 1,6185) \Big|_{P_0}^{P_i}$$

(równanie 19)

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie nr 18.



**Wykres 18** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 2, NaOH)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 38. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 38** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 2)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,2232	0,0095	23,38	9,96E-11
B	0,0841	0,0202	4,16	0,0016
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
Model	1,5798	1,5798	546,52	9,96E-11
Reszty	0,0318	0,0029		
Współczynnik korelacji R		0,990		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		98,03%		
Błąd standardowy estymacji		0,0538		

<p><b>Stała szybkości reakcji: <math>0,223 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}</math></b></p>
---

### DOŚWIADCZENIE NR 3 TEA

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

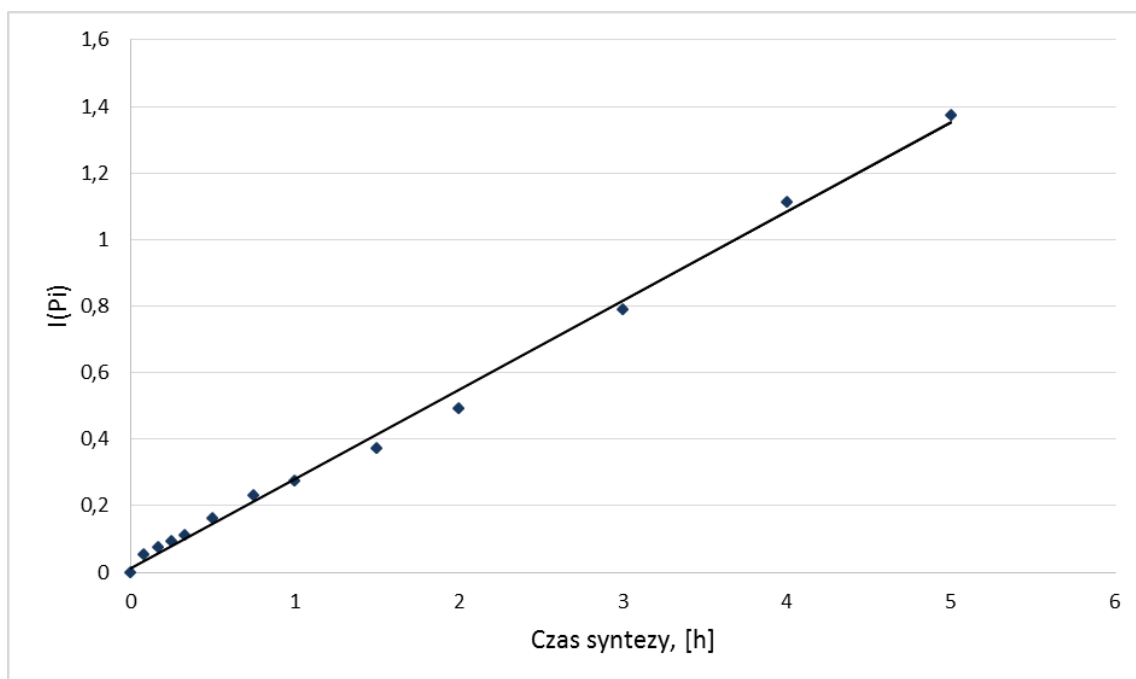
$$[F] = -7,2128 + 5,7441 \cdot [P]^{0,5}; R^2 = 99,62\% \quad (\text{równanie 20})$$

Po podstawieniu równania nr 20 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-7,2128 \cdot [P] + 5,7441 \cdot [P]^{1,5}} d[P] = 0,4159 \cdot \ln[P] - 0,2773 \cdot \ln([P]^{1,5} - 1,2557 \cdot [P]) \Big|_{P_0}^{P_i}$$

**(równanie 21)**

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 19.



**Wykres 19** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 3, TEA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 39. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 39** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 3)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,2678	0,0050	53,79	1,13E-14
B	0,0125	0,0105	1,19	0,2595
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyleń	Średni kwadrat odchyleń	Wartość testu F	Wartość P
Model	2,2738	2,2738	2893,71	1,13E-14
Reszty	0,0086	0,0008		
Współczynnik korelacji R		0,998		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,62%		
Błąd standardowy estymacji		0,0280		

**Stała szybkości reakcji:  $0,268 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$**

#### DOŚWIADCZENIE NR 4 1,2-EDA

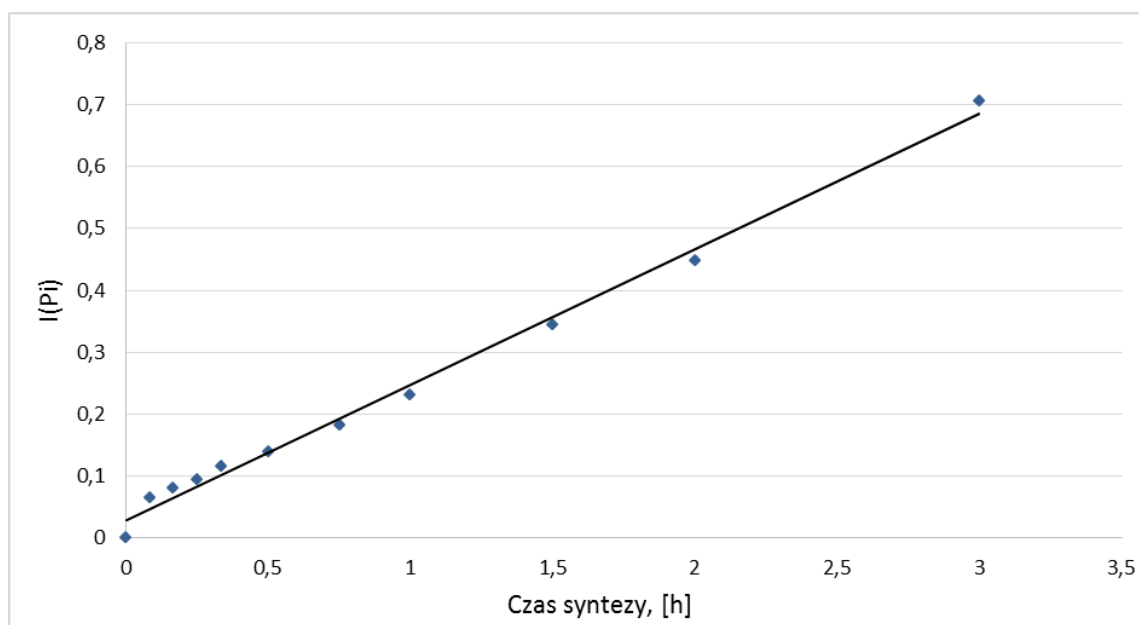
Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

$$[F] = -3,8630 + 4,3261 \cdot [P]^{0,5} ; 99,47\% \quad (\text{równanie 22})$$

Po podstawieniu równania nr 22 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-3,8630 \cdot [P] + 4,3261 \cdot [P]^{1,5}} d[P] = 0,7766 \cdot \ln[P] - 0,5177 \cdot \ln([P]^{1,5} - 0,8930 \cdot [P]) \Big|_{P_0}^{P_i} \quad (\text{równanie 23})$$

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 20.



**Wykres 20** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 4, 1,2-EDA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 40. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 40** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 4)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,2189	0,0062	35,43	5,63E-11
B	0,0281	0,0077	3,63	0,0055
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
Model	0,4277	0,4277	1254,93	5,63E-11
Reszty	0,0031	0,0003		
Współczynnik korelacji R		0,996		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,21%		
Błąd standardowy estymacji		0,0185		

**Stała szybkości reakcji: 0,219  $\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$**

**DOŚWIADCZENIE NR 5 1,3-PDA**

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

$$[F] = -4,5421 + 4,7114 \cdot [P]^{0,5}; R^2 = 99,35\% \quad (\text{równanie 24})$$

Po podstawieniu równania nr 24 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-4,5421 \cdot [P] + 4,7114 \cdot [P]^{1,5}} d[P] = 0,6605 \cdot \ln[P] - 0,4403 \cdot \ln([P]^{1,5} - 0,9641 \cdot [P]) \Big|_{P_0}^{P_i}$$

**(równanie 25)**

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 21.



**Wykres 21** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. 5 1,3-PDA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 41. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 41** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 5)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,1284	0,0022	58,52	4,49E-15
B	0,0314	0,0047	6,76	3,12E-05
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyień	Średni kwadrat odchyień	Wartość testu F	Wartość P
Model	0,5227	0,5227	3423,99	4,49E-15
Reszty	0,0017	0,0002		
Współczynnik korelacji R		0,998		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,68%		
Błąd standardowy estymacji		0,0124		

**Stała szybkości reakcji:  $0,128 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$**

## DOŚWIADCZENIE NR 6 1,6-HDA

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

$$[F] = -6,2794 + 5,4373 \cdot [P]^{0,5}; R^2 = 99,66\% \quad (\text{równanie 26})$$

Po podstawieniu równania nr 26 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-6,2794 \cdot [P] + 5,4373 \cdot [P]^{1,5}} d[P] = 0,4777 \cdot \ln[P] - 0,3185 \cdot \ln([P]^{1,5} - 1,1549 \cdot [P]) \Big|_{P_0}^{P_i}$$

(równanie 27)

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 22.



**Wykres 22** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. 6 1,6-HDA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 42. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 42** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 6)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,0896	0,0014	64,75	1,48E-15
B	0,0188	0,0029	6,42	4,93E-05
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
Model	0,2548	0,2548	4191,98	1,48E-15
Reszty	0,0007	6,08E-05		
Współczynnik korelacji R		0,999		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,74%		
Błąd standardowy estymacji		0,0078		

$$\text{Stała szybkości reakcji: } 0,090 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$$

#### DOŚWIADCZENIE NR 7 N,N'-DEEDA

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

$$[F] = -3,9362 + 4,3613 \cdot [P]^{0,5}; R^2 = 99,79 \% \quad (\text{równanie 28})$$

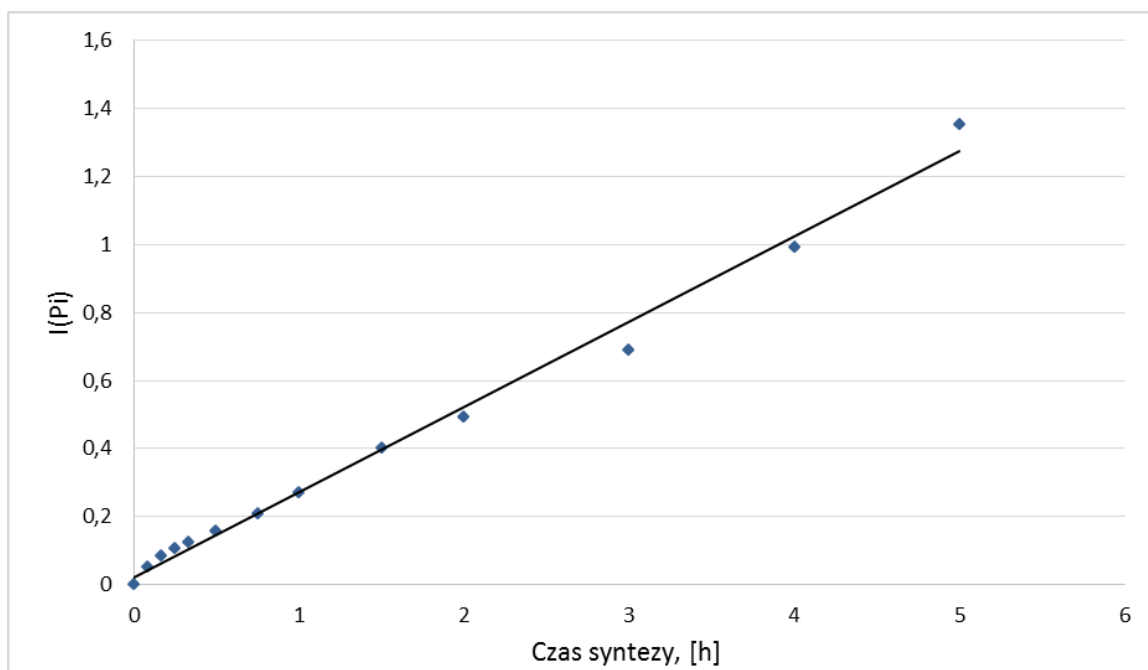
Po podstawieniu równania nr 28 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-3,9362 \cdot [P] + 4,3613 \cdot [P]^{1,5}} d[P] = 0,7622 \cdot \ln[P] - 0,5081 \cdot \ln([P]^{1,5} - 0,9025 \cdot [P]) \Big|_{P_0}^{P_i}$$

(równanie 29)

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 23.





**Wykres 23** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. 7 N,N'-DEEDA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 43. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 43** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 7)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,2504	0,0069	36,13	8,78E-13
B	0,0215	0,0147	1,47	0,1699
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
Model	1,99	1,99	1305,64	8,78E-13
Reszty	0,0167	0,0015		
Współczynnik korelacji R		0,996		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,16%		
Błąd standardowy estymacji		0,0390		

**Stała szybkości reakcji:  $0,250 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$**

## DOŚWIADCZENIE NR 8 N,N-DEEDA

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

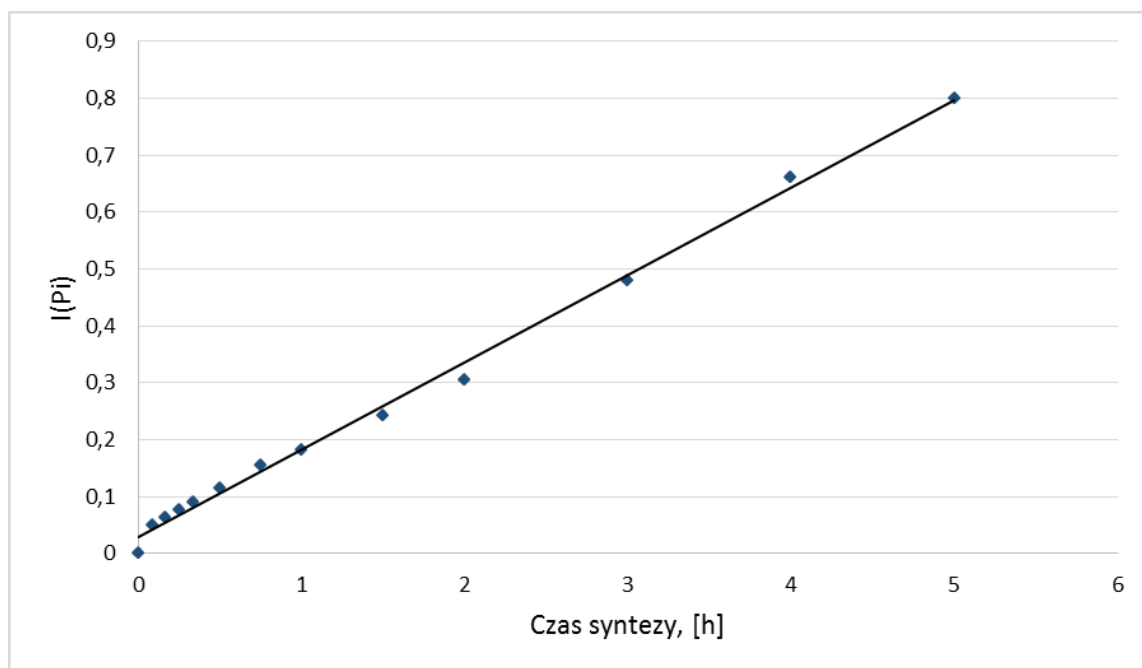
$$[F] = -7,5649 + 5,9608 \cdot [P]^{0,5}; R^2 = 99,81\% \quad (\text{równanie 30})$$

Po podstawieniu równania nr 30 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-7,5694 \cdot [P] + 5,9608 \cdot [P]^{1,5}} d[P] = 0,3966 \cdot \ln[P] - 0,2644 \cdot \ln([P]^{1,5} - 1,2691 \cdot [P]) \Big|_{P_0}^{P_i}$$

(równanie 31)

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 24.



**Wykres 24** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. 8 N,N-DEEDA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 44. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 44** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 8)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,1536	0,0030	51,50	1,82E-14
B	0,0283	0,0063	4,49	0,0009
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
Model	0,7480	0,7480	2651,91	1,82E-14
Reszty	0,0031	0,0003		
Współczynnik korelacji R		0,998		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,59%		
Błąd standardowy estymacji		0,0168		

**Stała szybkości reakcji:  $0,154 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$**

#### DOŚWIADCZENIE NR 9 1,2-CHDA

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

$$[F] = -4,0233 + 4,2998 \cdot [P]^{0,5}; R^2 = 99,59\% \quad (\text{równanie 32})$$

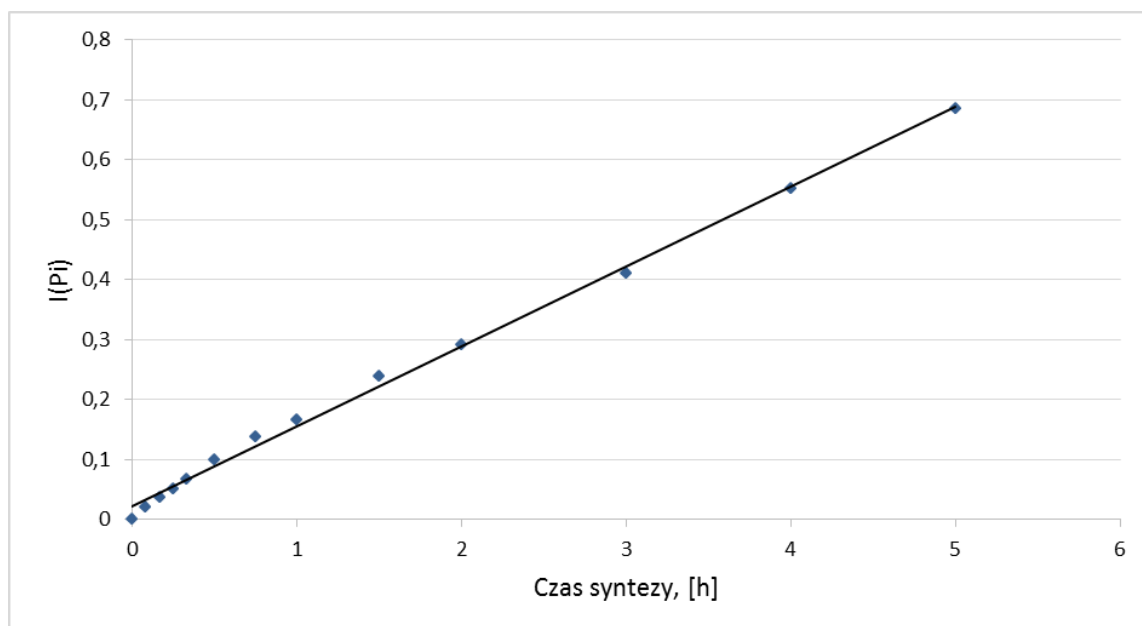
Po podstawieniu równania nr 32 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-4,0233 \cdot [P] + 4,2998 \cdot [P]^{1,5}} d[P]$$

$$= 0,7457 \cdot \ln[P] - 0,4971 \cdot \ln([P]^{1,5} - 0,9357 \cdot [P]) \Big|_{P_0}^{P_i}$$

**(równanie 33)**

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 25.



**Wykres 25** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 9 1,2-CHDA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 45. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 45** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 9)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,1334	0,0022	61,79	2,47E-15
B	0,0211	0,0046	4,6059	0,0008
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
Model	0,5639	0,5639	3817,56	2,47E-15
Reszty	0,0016	0,0002		
Współczynnik korelacji R		0,999		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,71%		
Błąd standardowy estymacji		0,0122		

**Stała szybkości reakcji:  $0,133 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$**

## DOŚWIADCZENIE NR 10 DETA

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

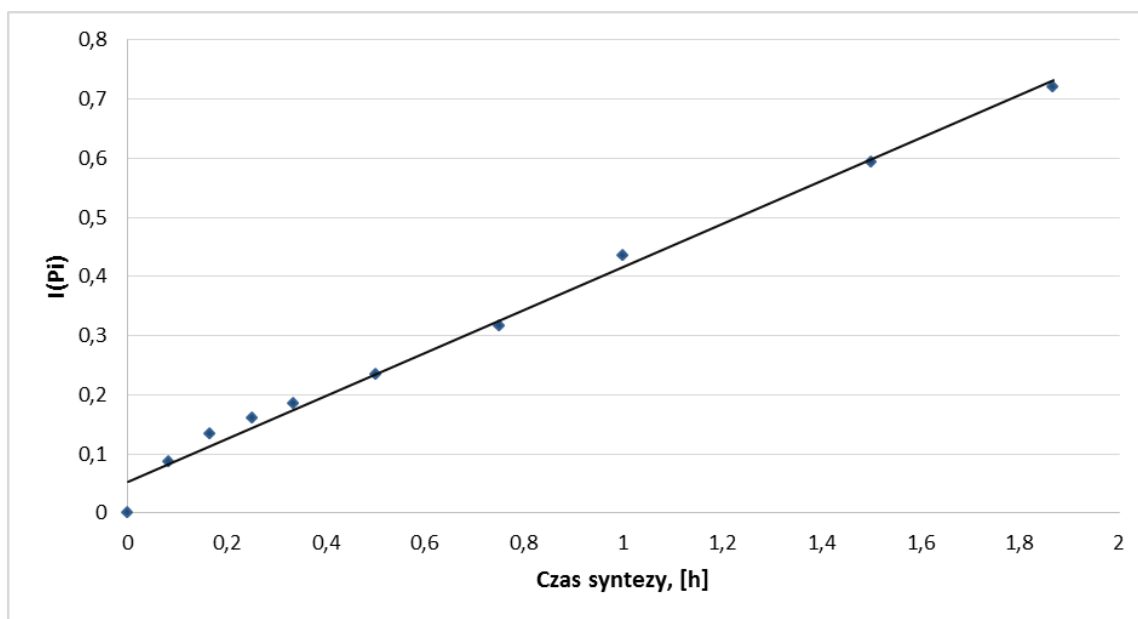
$$[F] = -2,4636 + 3,6606 \cdot [P]^{0,5}; R^2 = 98,85\% \quad (\text{równanie 34})$$

Po podstawieniu równania nr 34 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-2,4636 \cdot [P] + 3,6606 \cdot [P]^{1,5}} d[P] = 1,2178 \cdot \ln[P] - 0,81184 \cdot \ln([P]^{1,5} - 0,673 \cdot [P]) \Big|_{P_0}^{P_i}$$

(równanie 35)

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 26.



**Wykres 26** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. 10 DETA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 46. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 46** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 10)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,3641	0,0121	30,02	1,65E-09
B	0,0523	0,0109	4,89	0,0012
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
Model	0,4765	0,4765	900,96	1,65E-09
Reszty	0,0042	0,0005		
Współczynnik korelacji R		0,996		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,12%		
Błąd standardowy estymacji		0,0230		

<p><b>Stała szybkości reakcji: <math>0,364 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}</math></b></p>
---

**DOŚWIADCZENIE NR 11 DPTA**

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

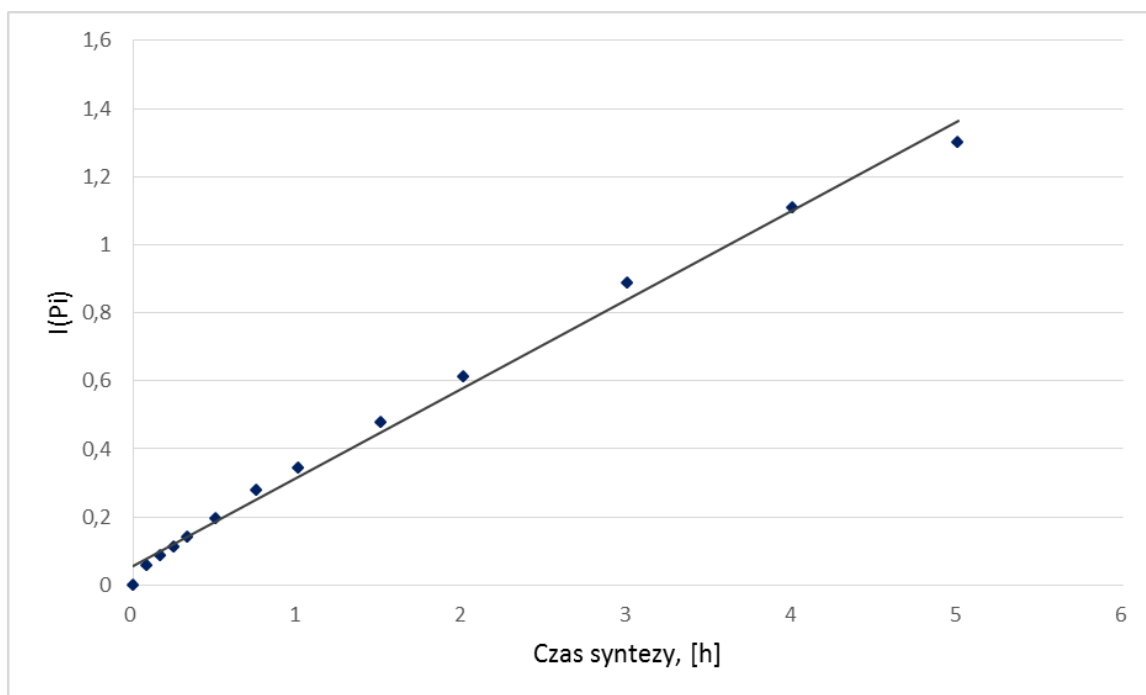
$$[F] = -5,0232 + 4,9908 \cdot [P]^{0,5} ; R^2 = 99,57\% \quad (\text{równanie 36})$$

Po podstawieniu równania nr 36 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\begin{aligned} \int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-5,0232 \cdot [P] + 4,9908 \cdot [P]^{1,5}} d[P] \\ = 0,5972 \cdot \ln[P] - 0,3981 \cdot \ln([P]^{1,5} - 1,0065 \cdot [P]) \Big|_{P_0}^{P_i} \end{aligned}$$

**(równanie 37)**

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie nr 27.



**Wykres 27** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 11 DPTA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 47. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 47** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 11)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,2613	0,0062	42,43	1,52E-13
B	0,0571	0,0130	4,3784	0,0011
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
Model	2,1646	2,1646	1800,22	1,52E-13
Reszty	0,0132	0,00120		
Współczynnik korelacji R				
		0,997		
Współczynnik determinacji $R^2$		99,39%		
Błąd standardowy estymacji		0,0347		

**Stała szybkości reakcji:  $0,261 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$**

## DOŚWIADCZENIE NR 12 N,N-DMDPTA

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

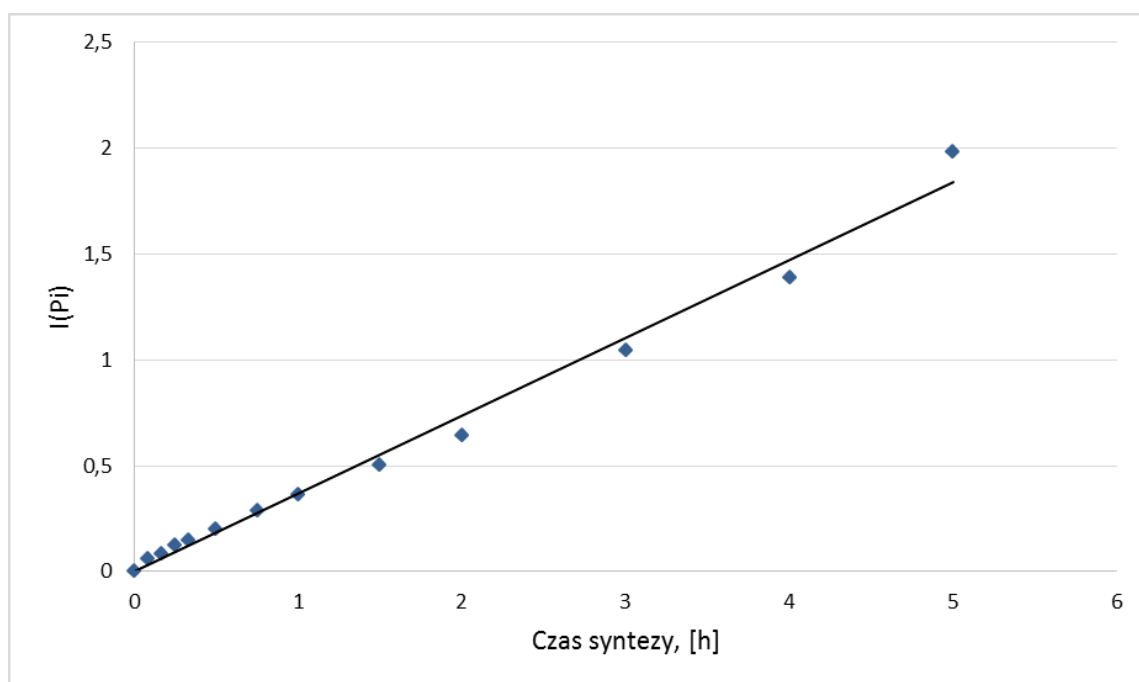
$$[F] = -1,6746 + 1,5101 \cdot [P]; R^2 = 99,08\% \quad (\text{równanie 38})$$

Po podstawieniu równania nr 38 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-1,6746 \cdot [P] + 1,5101 \cdot [P]^2} d[P] = 0,5972 \cdot \ln[P] - 0,5972 \cdot \ln([P] - 1,089) \Big|_{P_0}^{P_i}$$

(równanie 39)

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 28.



**Wykres 28** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. 12 N,N-DMDPTA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 48. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.



**Tabela 48** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 12)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,3676	0,0113	32,41	2,88E-12
B	0,0005	0,0240	0,0194	0,9849
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
Model	4,2846	4,2846	1050,22	2,88E-12
Reszty	0,0449	0,0041		
Współczynnik korelacji R		0,995		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,00%		
Błąd standardowy estymacji		0,0640		

<p><b>Stała szybkości reakcji: <math>0,368 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}</math></b></p>
---

**DOŚWIADCZENIE NR 13 TETA**

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

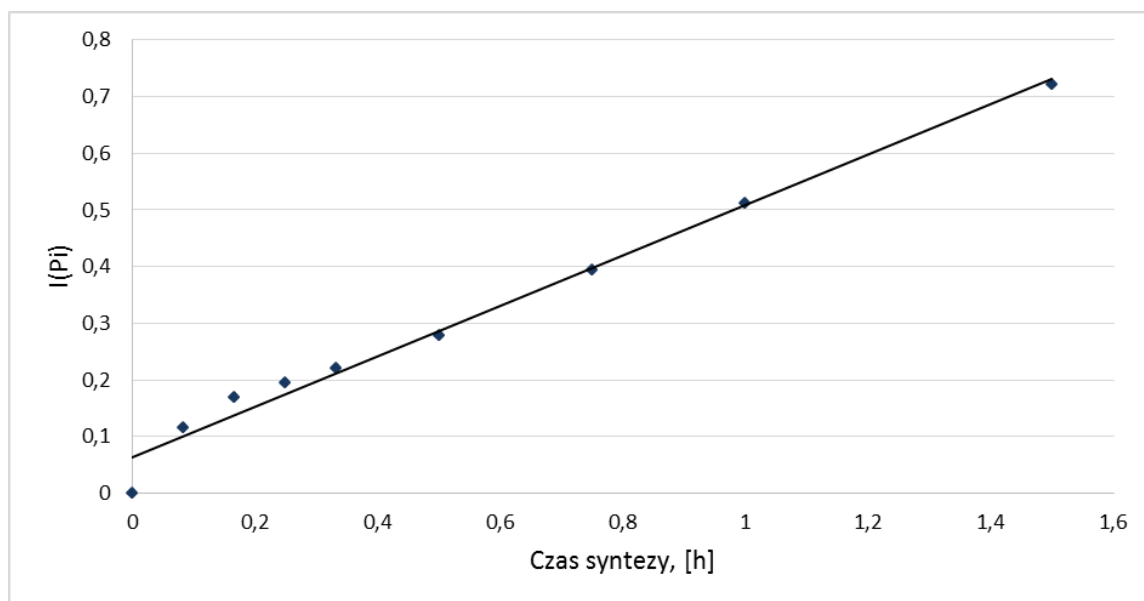
$$[F] = 0,4454 + 1,1036 \cdot [P]; R^2 = 98,61\% \quad (\text{równanie 40})$$

Po podstawieniu równania nr 40 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{0,4454 \cdot [P] + 1,1036 \cdot [P]^2} d[P] = 2,2454 \cdot \ln([P] + 0,4036) - 2,2454 \cdot \ln[P] \Big|_{P_0}^{P_i}$$

**(równanie 41)**

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 29.



**Wykres 29** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. 13 TETA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 49. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 49** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 13)

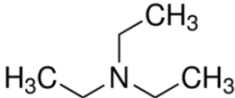
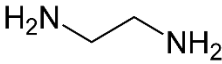
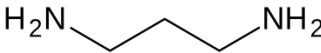
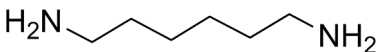
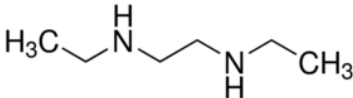
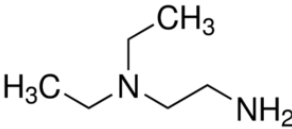
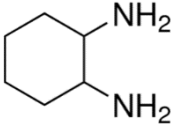
Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,4455	0,0207	21,54	1,17E-07
B	0,0626	0,0143	4,39	0,0032
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
Model	0,3844	0,3844	464,01	1,17E-07
Reszty	0,0058	0,0008		
Współczynnik korelacji R		0,993		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		98,51%		
Błąd standardowy estymacji		0,0288		

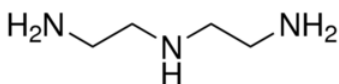
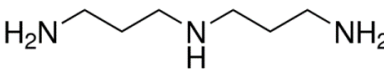
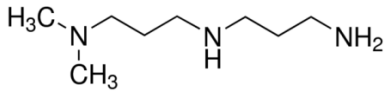
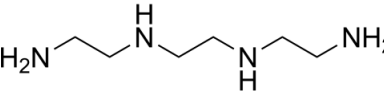
**Stała szybkości reakcji: 0,446  $\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$**

Przyjęte uproszczenie polegające na wyrażeniu zmiany stężenia formaldehydu w postaci funkcji zmian stężenia fenolu pozwoliło, we wszystkich rozpatrywanych przypadkach, uzyskać zależności wartości całki od czasu syntezy, przy przyjętym poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ , istotnie zbliżone do zależności liniowej ze współczynnikiem korelacji  $R > 0,99$ . Ponadto równania te charakteryzowały się bardzo wysokimi współczynnikami determinacji ( $R^2 > 98,0\%$ ) oraz niskimi błędami estymacji ( $\delta < 0,07$ ), co świadczy o tym, iż zaprezentowany w pracy uproszczony sposób wyliczeń stałych szybkości z wysoką dokładnością opisuje kinetykę reakcji syntezy żywicy w obecności katalizatorów aminowych.

W tabeli nr 50 zestawiono wartości stałych szybkości reakcji uzyskane dla syntez biegnących z udziałem katalizatorów klasycznych oraz katalizatorów aminowych. W tabeli tej zamieszczono również wartości  $pK_a$  dla poszczególnych katalizatorów oraz przedstawiono ich struktury.

**Tabela 50** Wartości stałych szybkości reakcji oraz wartości  $pK_a$

Lp.	KATALIZATOR AMINOWY 0,03 mol/mol PhOH	STRUKTURA	$k, \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$	$pK_a(25^\circ\text{C})$
1.	TEA		0,268	$pK_a = 10,75$
2.	1,2-EDA		0,219	$pK_{a1} = 10,71$ $pK_{a2} = 7,56$
3.	1,3-PDA		0,128	$pK_{a1} = 10,55$ $pK_{a2} = 8,88$
4.	1,6-HDA		0,090	$pK_{a1} = 11,86$ $pK_{a2} = 10,76$
5.	N,N'-DEEDA		0,250	$pK_{a1} = 10,46$ $pK_{a2} = 7,70$
6.	N,N-DEEDA		0,154	$pK_{a1} = 10,02$ $pK_{a2} = 7,07$
7.	1,2-CHDA		0,133	$pK_{a1} = 9,60$ $pK_{a2} = 6,21$

8.	DETA		0,364	pKa <sub>1</sub> =10,02 pKa <sub>2</sub> =9,21 pKa <sub>3</sub> =4,42
9.	DPTA		0,261	pKa <sub>1</sub> = 10,70 pKa <sub>2</sub> = 9,70 pKa <sub>3</sub> = 8,02 (30°C)
10.	N,N-DMDPTA		0,368	Brak danych (bd.)
11.	TETA		0,446	pKa <sub>1</sub> = 9,92 pKa <sub>2</sub> = 9,20 pKa <sub>3</sub> = 6,67 pKa <sub>4</sub> = 3,32
	KATALIZATOR KLASYCZNY 0,03 mol/mol PhOH	WZÓR	$k, \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$	pKa(25°C)
12.	Amoniak	NH <sub>3</sub>	0,066	pKa = 9,25
13.	NaOH	NaOH	0,222	pKa = 14,8

W przypadku syntezy biegnącej z udziałem klasycznego katalizatora NaOH uzyskano stałą szybkości  $k=0,222 \text{ [dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{godz}^{-1}]$ , wartość ta stanowi wartość środkową (medianę) w całej badanej grupie katalizatorów. Najniższą wartość stałej szybkości reakcji uzyskano dla syntezy z udziałem amoniaku  $k=0,066 \text{ [dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{godz}^{-1}]$ , była ona prawie 7 krotnie niższa od uzyskanej wartości maksymalnej (TETA). Dla TEA, która jest katalizatorem dość często stosowanym w syntezie żywic rezolowych, uzyskana wartość stałej szybkości była o prawie 0,05 wyższa od tej uzyskanej dla NaOH. Najwyższe wartości stałych szybkości reakcji uzyskano dla następujących katalizatorów aminowych TETA, N,N-DMDPTA oraz DETA odpowiednio 0,446, 0,368 oraz  $0,364 \text{ [dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{godz}^{-1}]$ . Analizując szereg diamin różniących się długością łańcucha węglowego pomiędzy terminalnymi grupami aminowymi, można stwierdzić, iż wartość stałej szybkości reakcji maleje wraz ze wzrostem liczby grup CH<sub>2</sub> w łańcuchu węglowym aminy ( $k_{1,2\text{-EDA}} > k_{1,3\text{-DPA}} > k_{1,6\text{-HDA}}$ ). Podobną prawidłowość można zauważyć porównując wartości stałych szybkości uzyskanych dla triamin różniących się ilością grup CH<sub>2</sub> pomiędzy grupami aminowymi tj. dla DETA oraz DPTA. Porównując dwa izomery tj. 1,6-HDA z 1,2-CHDA można stwierdzić, że w przypadku struktury cyklicznej stała szybkości jest znacznie wyższa niż w przypadku katalizatora o budowie łańcuchowej. W tym przypadku wpływ na

wartość stałej szybkości może mieć tu również ilość grup  $\text{CH}_2$  (ich oddalenie od siebie) pomiędzy grupami aminowymi jak to ma miejsce w przypadku struktur liniowych. Ciekawą prawidłowość można zaobserwować w przypadku dwóch struktur izomerycznych tj. 1,6-HDA i N,N'-DEEDA – dla katalizatora zawierającego grupy aminowe (atomy azotu pierwszorzędowe) w terminalnych częściach struktury uzyskano znacznie niższą stałą szybkości niż w przypadku katalizatora zawierającego grupy aminowe (atomy azotu drugorzędowe) w pozycjach 3 i 6. Porównując natomiast N,N'-DEEDA z innym jej izomerem tj. N,N-DEEDA można stwierdzić, iż w przypadku katalizatora zawierającego w strukturze trzeciorzędowy atom azotu uzyskano znacznie niższą stałą szybkości reakcji. Podobny wniosek można wysnuć zestawiając ze sobą 1,2-EDA z N,N-DEEDA. W przypadku katalizatora zawierającego terminalne grupy aminowe (pierwszorzędowe atomy azotu) uzyskano znacznie wyższą stałą szybkości niż w przypadku katalizatora, w którego strukturze jedna z grup aminowych połączona jest dodatkowo z dwiema grupami etylenowymi (zawiera atom azotu trzeciorzędowy). Odmienne prawidłowość można zaobserwować w przypadku badanych katalizatorów triaminowych, zestawiając ze sobą DPTA z N,N-DMDPTA czyli katalizatory różniące się tym, iż w jednej ze struktur azot terminalny połączony jest dodatkowo z dwoma grupami metylowymi. Otóż można stwierdzić, iż obecność trzeciorzędowego atomu azotu w strukturze powoduje wzrost stałej szybkości reakcji. W przypadku DETA i TETA można zauważyć, że wzrost liczby grup aminowych, zawierających azot drugorzędowy w środkowej części struktury, skutkuje wzrostem stałej szybkości reakcji. Porównując stałą szybkości uzyskaną w obecności TEA (zawierającą azot trzeciorzędowy) z tą uzyskaną w obecności diaminy N,N-DEEDA (różniącej się tylko tym, iż przy jednej z grup etylenowych występuje dodatkowo terminalna grupa  $\text{NH}_2$ ) w przypadku tej pierwszej uzyskano znacznie wyższą wartość stałej szybkości. Ciekawą obserwacją jest także to, iż w przypadku TEA, będącej monoaminą, uzyskano stałą szybkości wyższą niż w przypadku każdej z diamin. Na podstawie danych zawartych w tabeli można stwierdzić, iż dla badanych katalizatorów diaminowych (zawierających 6 atomów węgla) stała szybkości reakcji jest najniższa w przypadku zastosowania katalizatorów zawierających w swej strukturze 1-rzędowe grupy aminowe. Bazując na wynikach uzyskanych dla badanych katalizatorów aminowych zawierających 2, 3 i 4 grupy aminowe można wysnuć ogólny wniosek, iż stała szybkości reakcji rośnie wraz ze

wzrostem ilości grup aminowych w strukturze katalizatora. W przypadku badanej grupy katalizatorów nie udało się ustalić prostej korelacji czy zależności między wartościami pKa amin a uzyskiwanymi stałymi szybkości reakcji biegnących z ich udziałem. Wszystkie przedstawione powyżej wnioski dotyczą tylko i wyłącznie badanej grupy katalizatorów i nie należy ich odnosić (rozszerzać) do innych związków aminowych.

#### 5.6.1.2 UKŁADY KATALITYCZNE

W niniejszym paragrafie zaprezentowano obliczenia stałych szybkości reakcji, według metodyki zaprezentowanej w punkcie 5.6.1, dla syntez żywic rezolowych biegnących w obecności układów katalitycznych złożonych z katalizatora bazowego tj. TEA oraz kokatalizatora będącego inną aminą (0,03 + 0,005) mol/mol PhOH oraz porównawczo dla syntezy z udziałem TEA (0,035 mol/mol PhOH).

#### DOŚWIADCZENIE NR 1 TEA

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

$$[F] = -2,4413 + 1,6027 \cdot [P]; R^2 = 99,66\% \quad (\text{równanie 42})$$

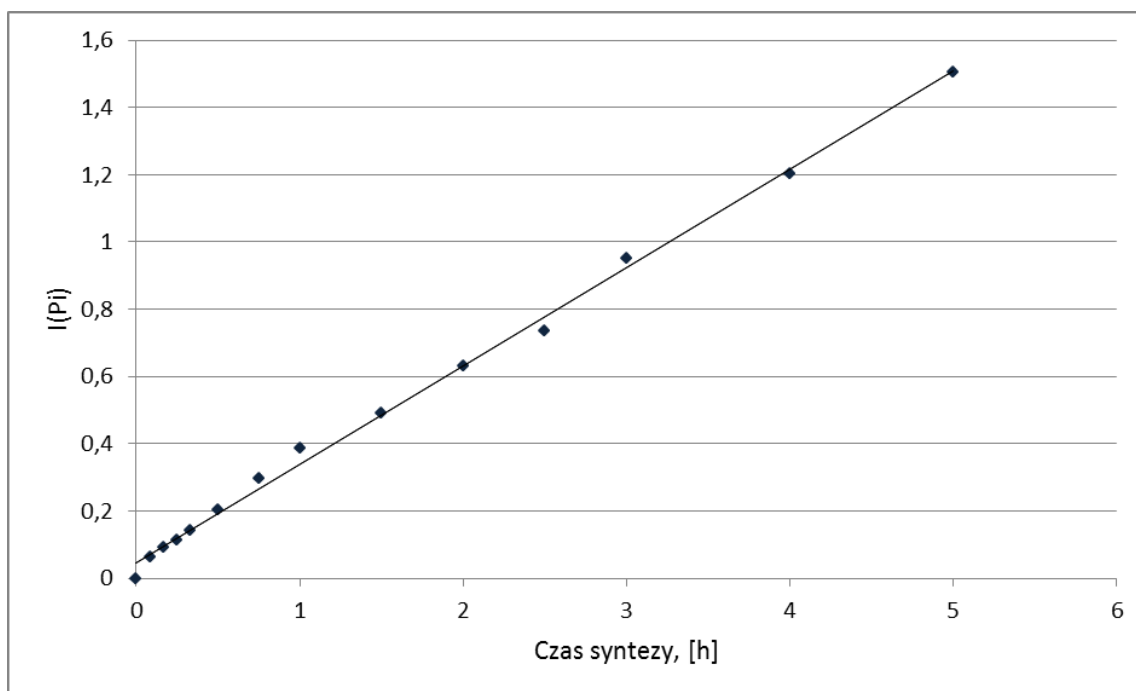
Po podstawieniu równania nr 42 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-2,413 \cdot [P] + 1,6027 \cdot [P]^2} d[P]$$

$$= 0,4096 \cdot \ln[P] - 0,4096 \cdot \ln([P] - 1,5233) \Big|_{P_0}^{P_i}$$

#### (równanie 43)

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie nr 30.



**Wykres 30** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. 1 TEA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 51. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 51** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 1)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,2922	0,0046	63,45	1,56E-16
B	0,0468	0,0099	4,73	0,0005
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyleń	Średni kwadrat odchyleń	Wartość testu F	Wartość P
Model	2,80	2,80	4025,74	1,56E-16
Reszty	0,0083	0,0007		
Współczynnik korelacji R		0,999		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,70%		
Błąd standardowy estymacji		0,0264		

**Stała szybkości reakcji:  $0,292 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$**

## DOŚWIADCZENIE NR 2 TEA +1,2-EDA

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

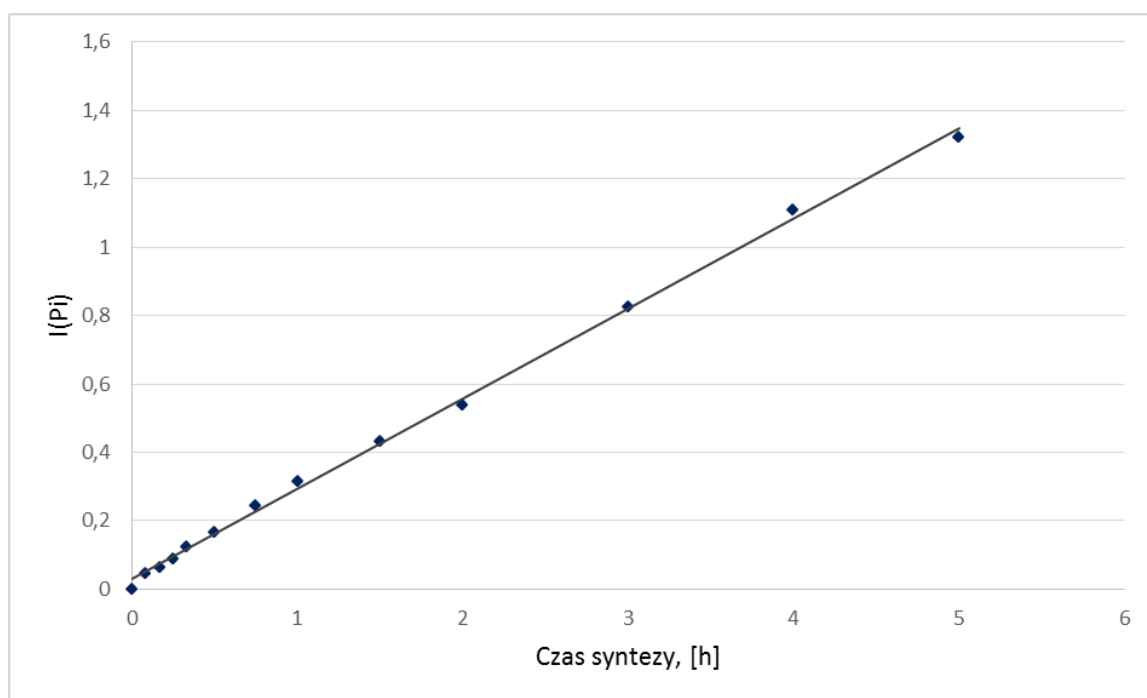
$$[F] = -2,6722 + 1,5949 \cdot [P]; R^2 = 98,84\% \quad (\text{równanie 44})$$

Po podstawieniu równania nr 44 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-2,6722 \cdot [P] + 1,5949 \cdot [P]^2} d[P] \\ = 0,3742 \cdot \ln[P] - 0,3742 \cdot \ln([P] - 1,6754) \Big|_{P_0}^{P_i}$$

(równanie 45)

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie nr 31.



**Wykres 31** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 2 TEA +1,2-EDA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 52. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.



**Tabela 52** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 2)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,2637	0,0033	80,83	1,29E-16
B	0,0284	0,0069	4,1064	0,0017
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
Model	2,2047	2,2047	6533,33	1,29E-16
Reszty	0,0037	0,0003		
Współczynnik korelacji R		0,999		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,83%		
Błąd standardowy estymacji		0,0184		

<b>Stała szybkości reakcji: <math>0,264 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}</math></b>
--

### DOŚWIADCZENIE NR 3 TEA +1,3-PDA

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

$$[F] = -1,9510 + 1,5546 \cdot [P] ; R^2=98,72\% \quad (\text{równanie 46})$$

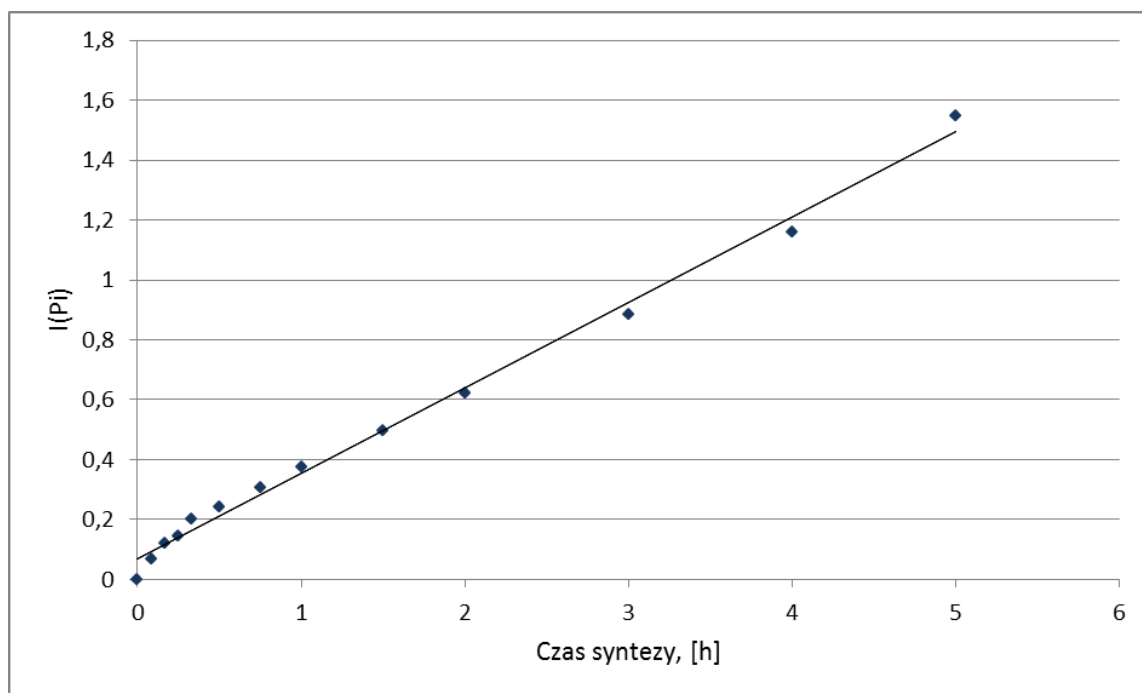
Po podstawieniu równania nr 646 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-1,9510 \cdot [P] + 1,5546 \cdot [P]^2} d[P]$$

$$= 0,5126 \cdot \ln[P] - 0,5126 \cdot \ln([P] - 1,2550) \Big|_{P_0}^{P_i}$$

**(równanie 47)**

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od P<sub>0</sub> do P<sub>i</sub> wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 32.



**Wykres 32** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 3 TEA +1,3-PDA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 53. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 53** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 3)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,2856	0,0067	42,73	1,4E-13
B	0,0666	0,0142	4,71	0,0006
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
Model	2,5869	2,5869	1825,92	1,4E-13
Reszty	0,0156	0,0014		
Współczynnik korelacji R		0,997		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,40%		
Błąd standardowy estymacji		0,0376		

**Stała szybkości reakcji:  $0,286 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$**

## DOŚWIADCZENIE NR 4 TEA + 1,6-HDA

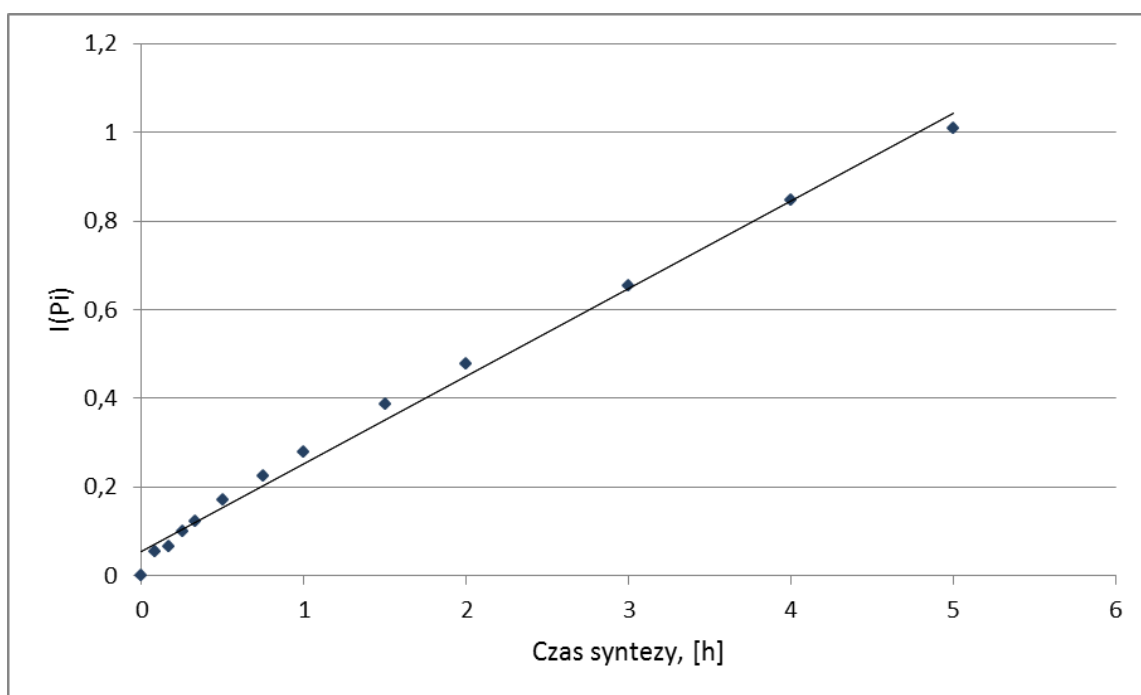
Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

$$[F] = -2,2041 + 1,6367 \cdot [P]; \quad R^2=98,21\% \quad (\text{równanie 48})$$

Po podstawieniu równania nr 48 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-2,2041 \cdot [P] + 1,6367 \cdot [P]^2} d[P] \\ = 0,4537 \cdot \ln[P] - 0,4537 \cdot \ln([P] - 1,3467) \Big|_{P_0}^{P_i} \\ (\text{równanie 49})$$

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 33.



**Wykres 33** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 4 TEA + 1,6-HDA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 54. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 54** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 4)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,1975	0,0049	40,07	2,84E-13
B	0,0558	0,0104	5,35	0,0002
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
Model	1,2364	1,2364	1605,64	2,84E-13
Reszty	0,0085	0,0007		
Współczynnik korelacji R		0,997		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,32%		
Błąd standardowy estymacji		0,0278		

<p><b>Stała szybkości reakcji: <math>0,198 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}</math></b></p>
---

#### DOŚWIADCZENIE NR 5 TEA + N,N'-DEEDA

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

$$[F] = -1,9762 + 1,5866 \cdot [P]; \quad R^2=98,02\% \quad (\text{równanie 50})$$

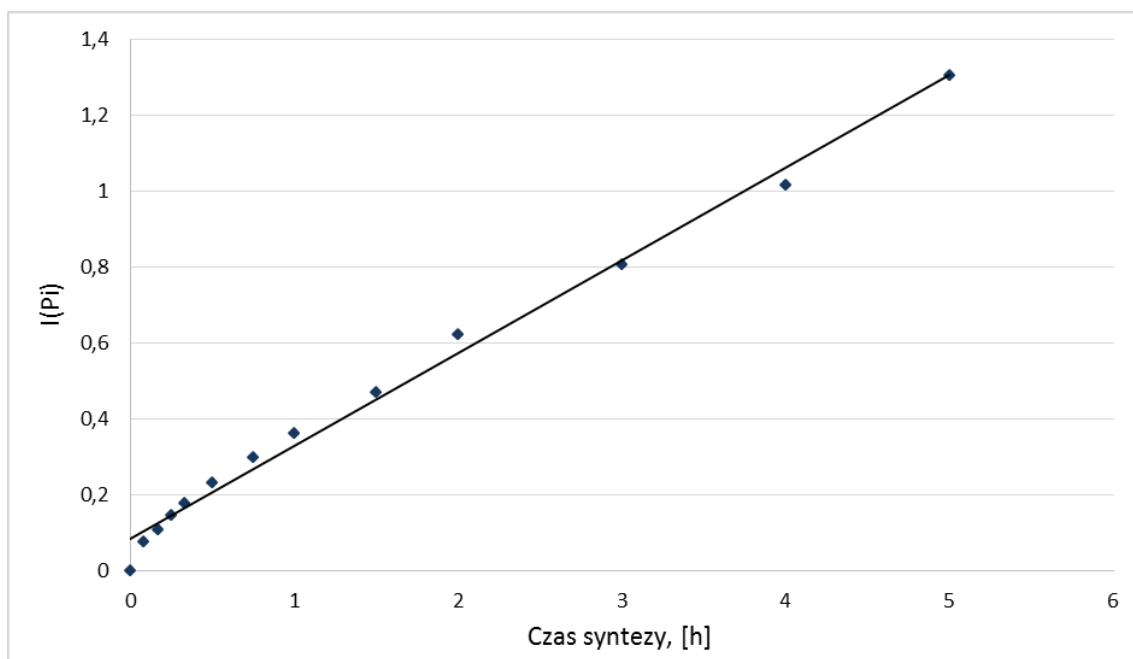
Po podstawieniu równania nr 50 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-1,9762 \cdot [P] + 1,5866 \cdot [P]^2} d[P]$$

$$= 0,5060 \cdot \ln[P] - 0,5060 \cdot \ln([P] - 1,2455) \Big|_{P_0}^{P_i}$$

**(równanie 51)**

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 34.



**Wykres 34** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 5 TEA + N,N'-DEEDA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 55. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 55** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 5)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,2444	0,0068	35,80	9,7E-13
B	0,0839	0,0145	5,81	0,0001
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyleń	Średni kwadrat odchyleń	Wartość testu F	Wartość P
Model	1,8945	1,8945	1281,94	9,7E-13
Reszty	0,0163	0,0015		
Współczynnik korelacji R		0,996		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,15%		
Błąd standardowy estymacji		0,0384		

**Stała szybkości reakcji: 0,244  $\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$**

## DOŚWIADCZENIE NR 16 TEA + N,N-DEEDA

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

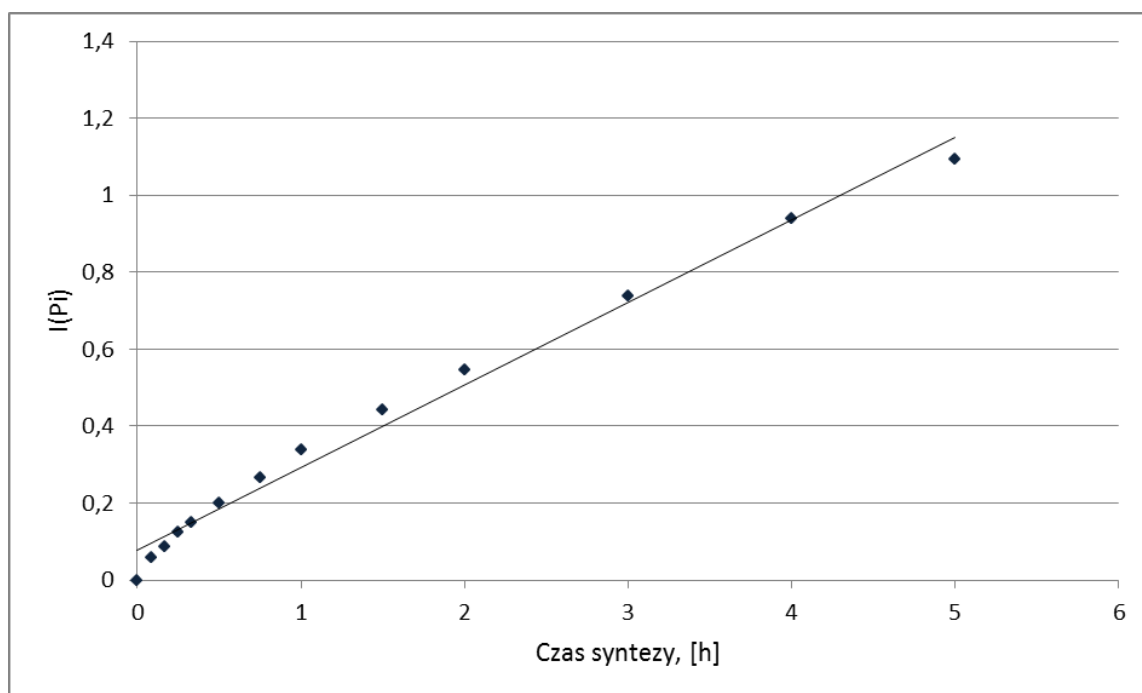
$$[F] = -2,2075 + 1,6004[P]; R^2=98,97\% \quad (\text{równanie 52})$$

Po podstawieniu równania nr 52 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-2,2075 \cdot [P] + 1,6004 \cdot [P]^2} d[P]$$
$$= 0,4530 \cdot \ln[P] - 0,4530 \cdot \ln([P] - 1,3793) \Big|_{P_0}^{P_i}$$

**(równanie 53)**

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 35.



**Wykres 35** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 6 TEA + N,N-DEEDA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 56. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 56** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 6)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,2149	0,0072	29,79	7,21E-12
B	0,0763	0,0153	4,99	0,0004
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
Model	1,4643	1,4643	887,13	7,21E-12
Reszty	0,0182	0,0017		
Współczynnik korelacji R		0,994		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		98,78%		
Błąd standardowy estymacji		0,0406		

**Stała szybkości reakcji:  $0,215 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$**

#### DOŚWIADCZENIE NR 7 TEA + 1,2-CHDA

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

$$[F] = -6,6305 + 5,5906 \cdot [P]^{0,5}; \quad R^2=99,59\% \quad (\text{równanie 54})$$

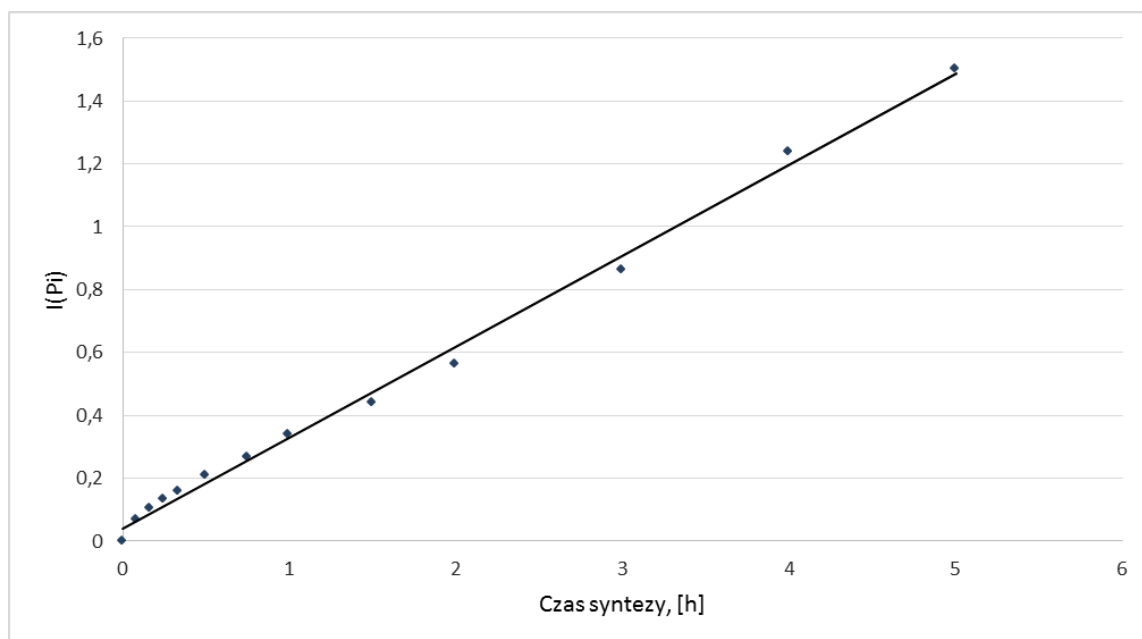
Po podstawieniu równania nr 54 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-6,6305 \cdot [P] + 5,5906 \cdot [P]^{1,5}} d[P]$$

$$= 0,4525 \cdot \ln[P] - 0,3016 \cdot \ln([P]^{1,5} - 1,1860 \cdot [P]) \Big|_{P_0}^{P_i}$$

**(równanie 55)**

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od P<sub>0</sub> do P<sub>i</sub> wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 36.



**Wykres 36** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 7 TEA + 1,2-CHDA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 57. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 57** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 7)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,2897	0,0059	49,31	2,93E-14
B	0,0399	0,0124	3,21	0,0083
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
Model	2,6607	2,6607	2431,03	2,93E-14
Reszty	0,0120	0,0011		
Współczynnik korelacji R		0,999		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,55%		
Błąd standardowy estymacji		0,033		

**Stała szybkości reakcji:  $0,290 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$**



## DOŚWIADCZENIE NR 8 TEA + DETA

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

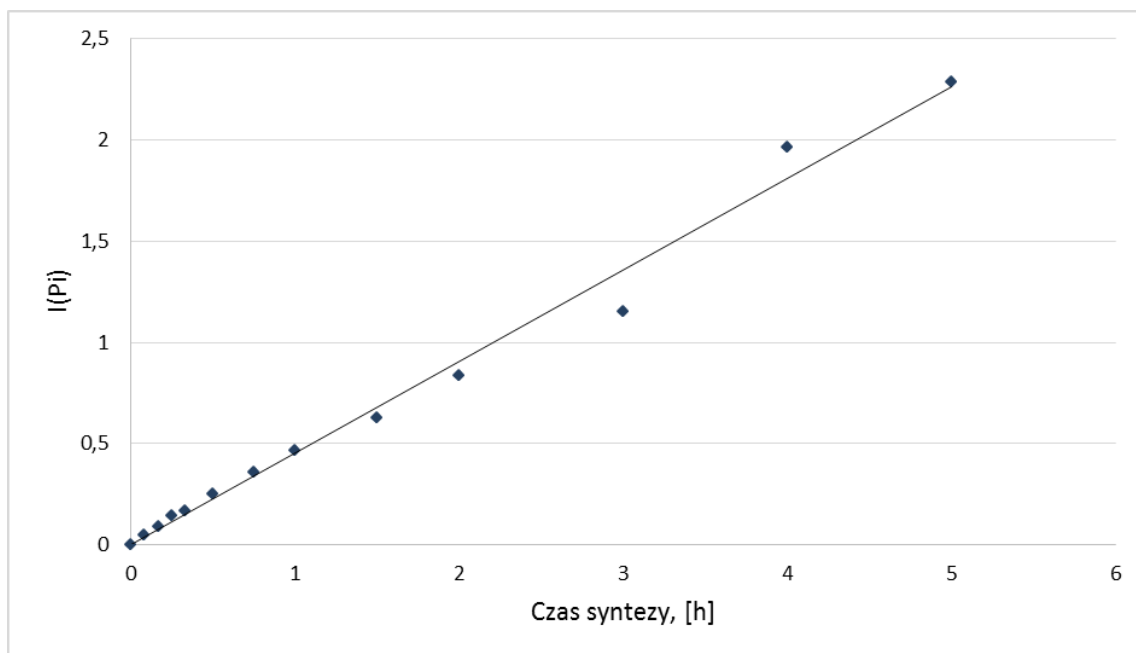
$$[F] = -1,5427 + 1,4454 \cdot [P]; \quad R^2=99,37\% \quad (\text{równanie 56})$$

Po podstawieniu równania nr 56 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-1,5427 \cdot [P] + 1,4454 \cdot [P]^2} d[P]$$
$$= 0,6482 \cdot \ln[P] - 0,6482 \cdot \ln([P] - 1,0673) \Big|_{P_0}^{P_i}$$

(równanie 57)

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 37.



**Wykres 37** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 8 TEA + DETA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 58. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 58** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 8)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,4525	0,0148	30,52	5,53E-12
B	-0,0012	0,0314	-0,0374	0,9708
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
Model	6,4917	6,4917	931,49	5,53E-12
Reszty	0,0767	0,0070		
Współczynnik korelacji R		0,994		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		98,83%		
Błąd standardowy estymacji		0,0835		

<p><b>Stała szybkości reakcji: <math>0,453 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}</math></b></p>
---

#### DOŚWIADCZENIE NR 9 TEA + DPTA

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

$$[F] = -1,9170 + 1,5585[P]; \quad R^2=98,57\% \quad (\text{równanie 58})$$

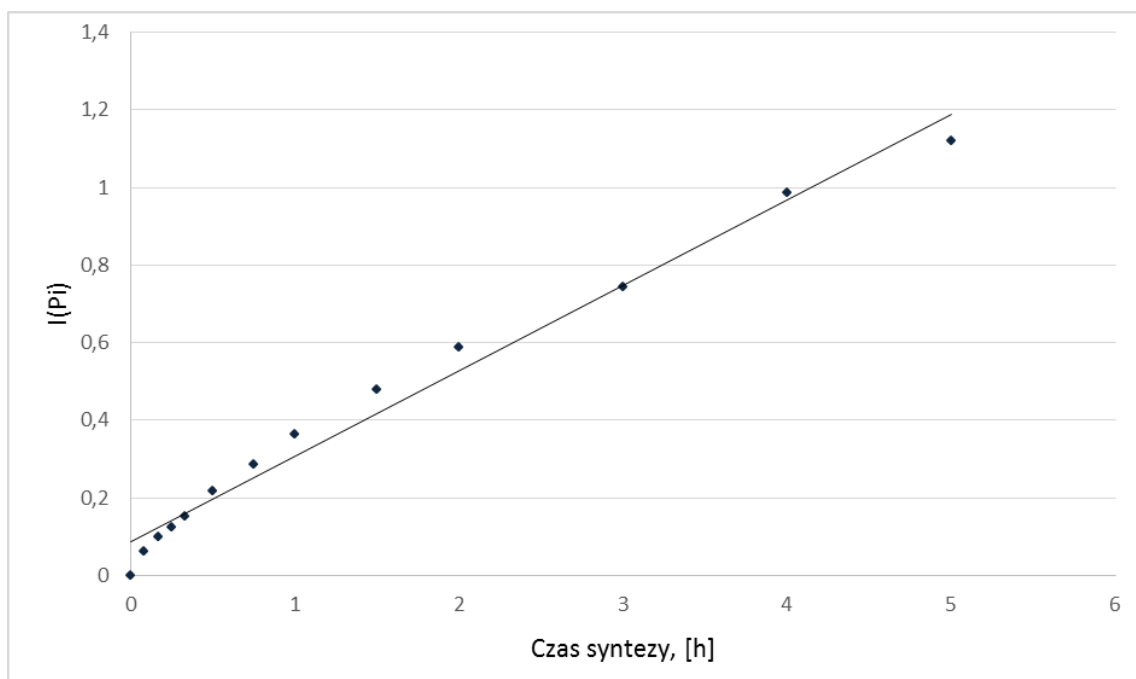
Po podstawieniu równania nr 58 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-1,9170 \cdot [P] + 1,5585 \cdot [P]^2} d[P]$$

$$= 0,5216 \cdot \ln[P] - 0,5216 \cdot \ln([P] - 1,2300) \Big|_{P_0}^{P_i}$$

**(równanie 59)**

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 38.



**Wykres 38** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 9 TEA + DPTA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 59. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 59** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 9)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,2204	0,0089	24,65	5,61E-11
B	0,0868	0,0189	4,59	0,0008
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyleń	Średni kwadrat odchyleń	Wartość testu F	Wartość P
Model	1,5399	1,5399	607,77	5,61E-11
Reszty	0,0279	0,0025		
Współczynnik korelacji R				
		0,991		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		98,22%		
Błąd standardowy estymacji		0,0503		

**Stała szybkości reakcji:  $0,220 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$**

## DOŚWIADCZENIE NR 10 TEA + N,N-DMDPTA

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

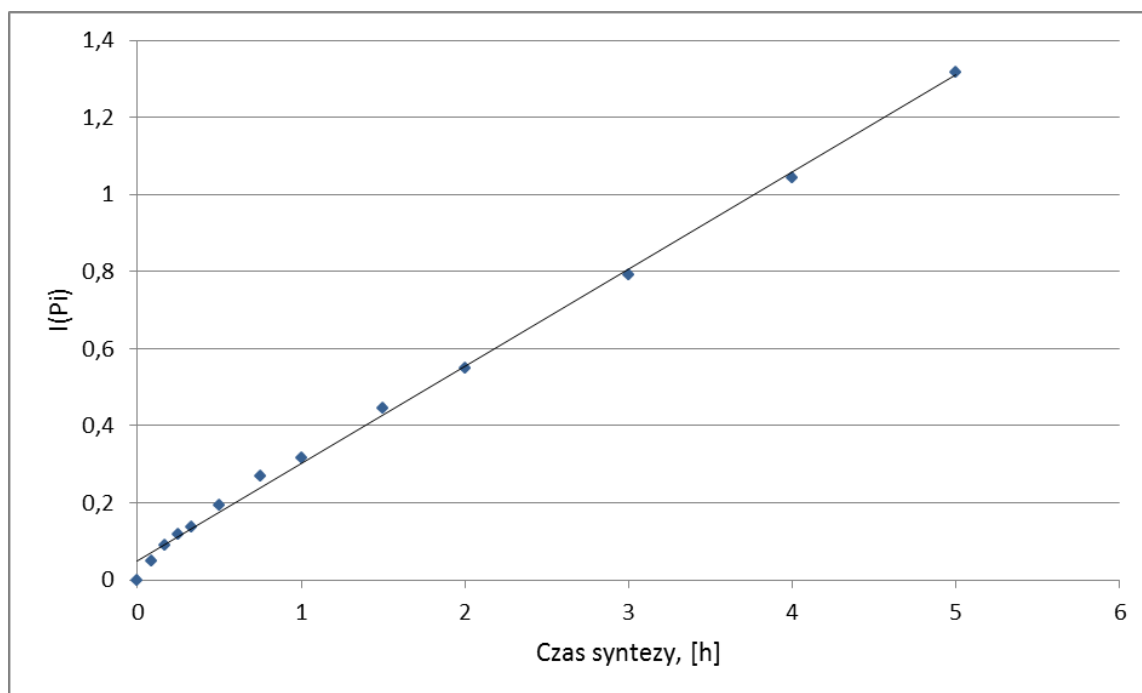
$$[F] = -2,1265 + 1,6135 \cdot [P]; \quad R^2=98,36\% \quad (\text{równanie 60})$$

Po podstawieniu równania nr 60 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-2,1265 \cdot [P] + 1,6135 \cdot [P]^2} d[P]$$
$$= 0,4703 \cdot \ln[P] - 0,4703 \cdot \ln([P] - 1,3179) \Big|_{P_0}^{P_i}$$

**(równanie 61)**

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 39.



**Wykres 39** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 10 TEA + N,N-DMDPTA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 60. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 60** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 10)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,2522	0,0039	63,96	1,69E-15
B	0,0487	0,0084	5,83	0,0001
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
Model	2,0170	2,0170	4090,67	1,69E-15
Reszty	0,0054	0,0005		
Współczynnik korelacji R		0,999		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,73%		
Błąd standardowy estymacji		0,0222		

<p><b>Stała szybkości reakcji: <math>0,252 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}</math></b></p>
---

**DOŚWIADCZENIE NR 11 TEA + TETA**

Zależność zmian stężenia wolnego formaldehydu wyrażona funkcją zmian stężenia wolnego fenolu miała postać:

$$[F] = -1,4722 + 1,4634 \cdot [P]; \quad R^2=99,22\% \quad (\text{równanie 62})$$

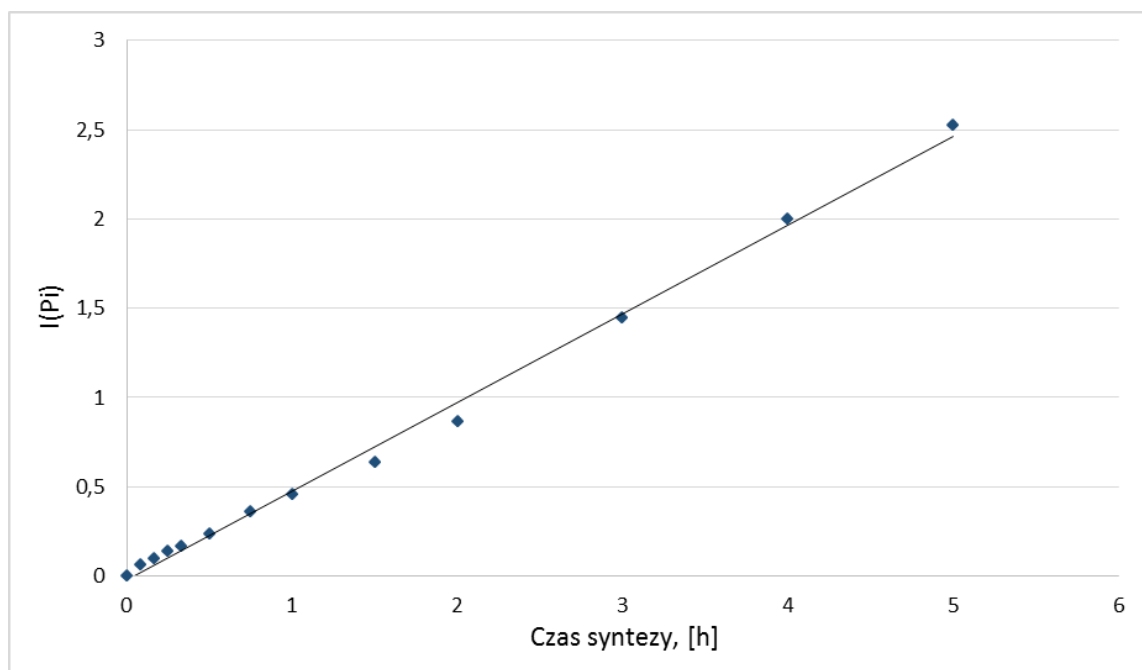
Po podstawieniu równania nr 62 do równania nr 14, w którym stężenie formaldehydu wyrażono funkcją zmian stężenia fenolu i całkowaniu uzyskano następujące równanie:

$$\int_{P_0}^{P_i} \frac{-1}{-1,4722 \cdot [P] + 1,4634 \cdot [P]^2} d[P]$$

$$= 0,6793 \cdot \ln[P] - 0,6793 \cdot \ln([P] - 1,0060) \Big|_{P_0}^{P_i}$$

**(równanie 63)**

Po wyliczeniu wartości całki w granicach od  $P_0$  do  $P_i$  wykreślono zależność tej wartości od czasu syntezy i przedstawiono na wykresie 40.



**Wykres 40** Zależność wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 11 TEA + TETA)

Analizę statystyczną przedstawiono w tabeli nr 61. Tangens kąta nachylenia prostej do osi czasu (wartość A) jest stałą szybkości reakcji.

**Tabela 61** Analiza statystyczna zależności wartości całki od czasu syntezy (dośw. nr 11)

Parametr	Wartość	Błąd standardowy	Wartość testu T	Wartość P
A	0,4971	0,0093	53,31	1,25E-14
B	-0,0194	0,0197	-0,98	0,3471
ANALIZA WARIANCJI				
Źródło	Suma kwadratów odchyłeń	Średni kwadrat odchyłeń	Wartość testu F	Wartość P
Model	7,8356	7,8356	2841,55	1,25E-14
Reszty	0,0303	0,0028		
Współczynnik korelacji R		0,998		
Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>		99,61%		
Błąd standardowy estymacji		0,0525		

**Stała szybkości reakcji:  $0,497 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$**

We wszystkich rozpatrywanych przypadkach syntez z udziałem dwuskładnikowych układów katalitycznych (TEA + druga amina) uzyskane zależności wartości całki od czasu syntezy, przy przyjętym poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ , były istotnie zbliżone do zależności liniowej ( $R > 0,99$ ). Ponadto równania te charakteryzowały się bardzo wysokimi współczynnikami determinacji ( $R^2 > 98,0\%$ ) oraz niskimi błędami estymacji ( $\delta < 0,09$ ), co świadczy o tym, iż zaprezentowany w pracy uproszczony sposób wyliczeń stałych szybkości z wysoką dokładnością opisuje kinetykę reakcji syntezy żywic przebiegających w obecności badanych układów katalitycznych.

W tabeli 62 zestawiono zbiorczo uzyskane stałe szybkości reakcji dla syntez biegnących z udziałem katalizatorów aminowych jak i tych z udziałem układów katalitycznych.

Znak „+” został użyty w przypadku syntez z udziałem dwuskładnikowych układów katalitycznych (TEA + druga amina), dla których zaobserwowano efekt synergiczny tzn. uzyskana stała szybkości reakcji była wyższa niż ta uzyskana dla syntezy z udziałem wyłącznie katalizatora aminowego w ilości 0,03 mola/mol PhOH. Natomiast znak „-” został użyty wówczas, gdy efekt katalityczny katalizatorów wchodzących w skład układu katalitycznego był konkurencyjny lub antagononistyczny - tzn. uzyskana stała szybkości była niższa niż ta uzyskana dla syntezy z udziałem wyłącznie katalizatora aminowego w ilości 0,03 mola/mol PhOH. Dodatkowo, w celach porównawczych, przedstawiono stałą szybkości uzyskaną dla syntezy biegnącej z udziałem TEA w ilości 0,035 mol/mol PhOH, czyli ilości identycznej jak sumaryczna ilość TEA i kokatalizatora w badanych układach katalitycznych.

**Tabela 62** Zestawienie uzyskanych stałych szybkości reakcji,  $k$

Lp.	KATALIZATOR AMINOWY 0,03 mol/mol PhOH	$k, \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$	TEA+KOKATALIZATOR AMINOWY 0,03+0,005 mol/mol PhOH	$k, \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{godz.}}$	EFEKT
1.	TEA	0,268	TEA	0,292	
2.	1,2-EDA	0,219	1,2-EDA	0,275	+
3.	1,3-PDA	0,128	1,3-PDA	0,286	+
4.	1,6-HDA	0,090	1,6-HDA	0,198	+
5.	N,N'-DEEDA	0,250	N,N'-DEEDA	0,244	-
6.	N,N-DEEDA	0,154	N,N-DEEDA	0,215	+
7.	1,2-CHDA	0,133	1,2-CHDA	0,290	+
8.	DETA	0,364	DETA	0,453	+
9.	DPTA	0,261	DPTA	0,220	-
10.	N,N-DMDPTA	0,368	N,N-DMDPTA	0,252	-
11.	TETA	0,446	TETA	0,497	+
	KATALIZATOR KLASYCZNY 0,03 mol/mol PhOH				
12.	NH <sub>3</sub>	0,066			
13.	NaOH	0,222			



Wśród badanych układów katalitycznych najwyższe wartości stałych szybkości reakcji uzyskano dla syntez biegnących w obecności układów katalitycznych zawierających DETA i TETA. Połączenie katalizatora bazowego tj. TEA zarówno z DETA jak i TETA skutkowało efektem synergii - uzyskane stałe szybkości dla tych układów były wyższe niż te uzyskane w przypadku zastosowania tylko pojedynczych katalizatorów. Ponadto zabieg ten pozwolił na wydłużenie czasu syntezy do założonych 5 godzin i uzyskanie produktów spełniających wymagane właściwości fizykochemiczne. Najwyższe przyrosty stałej szybkości reakcji w stosunku do syntez z udziałem tylko pojedynczego katalizatora aminowego dotyczyły układów katalitycznych, w skład których wchodziły: 1,3-PDA – wzrost o 0,158, 1,2-CHDA – wzrost o 0,157 oraz 1,6-HDA – wzrost o 0,108. W większości przypadków analizowanych, dwuskładnikowych układów katalitycznych uzyskano efekt synergiczny tj. wzrost stałej szybkości reakcji w porównaniu do stałych uzyskanych dla syntez katalizowanych wyłącznie przez te aminy (będące składnikiem układów katalitycznych). Tylko w przypadku trzech badanych układów katalitycznych zaobserwowano działanie antagonistyczne lub konkurencyjne katalizatorów wchodzących w ich skład, mianowicie dla układów zawierających N,N'-DEEDA, DPTA oraz N,N-DMDPTA. Najwyższy spadek szybkości reakcji wynoszący 0,116 zanotowano dla syntezy biegnącej w obecności układu katalitycznego zawierającego N,N-DMDPTA. Porównując stałe szybkości reakcji uzyskane dla syntez biegnących w obecności badanych układów katalitycznych z tą uzyskaną dla reakcji katalizowanej przez TEA w ilości 0,035 mol/mol PhOH ( $k=0,292 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{godz.}^{-1}$ ), można stwierdzić, iż tylko w dwóch przypadkach uzyskane stałe były wyższe, mianowicie dla układów TEA+DETA oraz TEA+TETA.

## 5.6.2 MODELE KINETYCZNE UBYTKU STĘŻEŃ FENOLU ORAZ FORMALDEHYDU W CZASIE SYNTEZY

Jak już wspomniano reakcja pomiędzy fenolem a formaldehydem w środowisku zasadowym jest reakcją traktowaną w literaturze jako reakcja II rzędu. Mając to na uwadze do wyznaczenia zależności funkcyjnych ubytku stężenia fenolu i formaldehydu od czasu syntezy zastosowano ogólny model kinetyczny dla reakcji II rz. opisany równaniem:

$$\{[PhOH]; [CH_2O]\} = A + B \cdot e^{-C \cdot t} + \frac{D}{(1 + E \cdot t)}$$

**(równanie 64)**

gdzie:

- |           |   |                                      |
|-----------|---|--------------------------------------|
| $[PhOH]$  | – | stężenie fenolu, %                   |
| $[CH_2O]$ | – | stężenie formaldehydu, %             |
| $t$       | – | czas syntezy, godz.                  |
| $A...E$   | – | współczynniki równania korelacyjnego |

Poniżej przedstawiono zależności funkcyjne (równanie 65 ÷ 112) opisujące zmiany zawartości fenolu i formaldehydu w czasie syntez biegnących z udziałem katalizatorów klasycznych ( $NH_3$  oraz  $NaOH$ ) i aminowych (0,03 mol/mol  $PhOH$ ) oraz układów katalitycznych (TEA 0,03 mol/mol  $PhOH$  + druga amina 0,005 mol/mol  $PhOH$ ) oraz ich współczynniki determinacji. W przypadku syntez biegnących w obecności TEA przedstawiono równania dla syntez biegnących z udziałem tego katalizatora w ilości 0,03 i 0,035 mol/mol  $PhOH$ . Otrzymane zależności przedstawiono na wykresach 41 ÷ 53, na których porównano wartości uzyskane na podstawie równań z wartościami uzyskanymi eksperymentalnie zarówno dla reakcji prowadzonych w obecności amin jak również układów katalitycznych, w skład których one wchodziły.

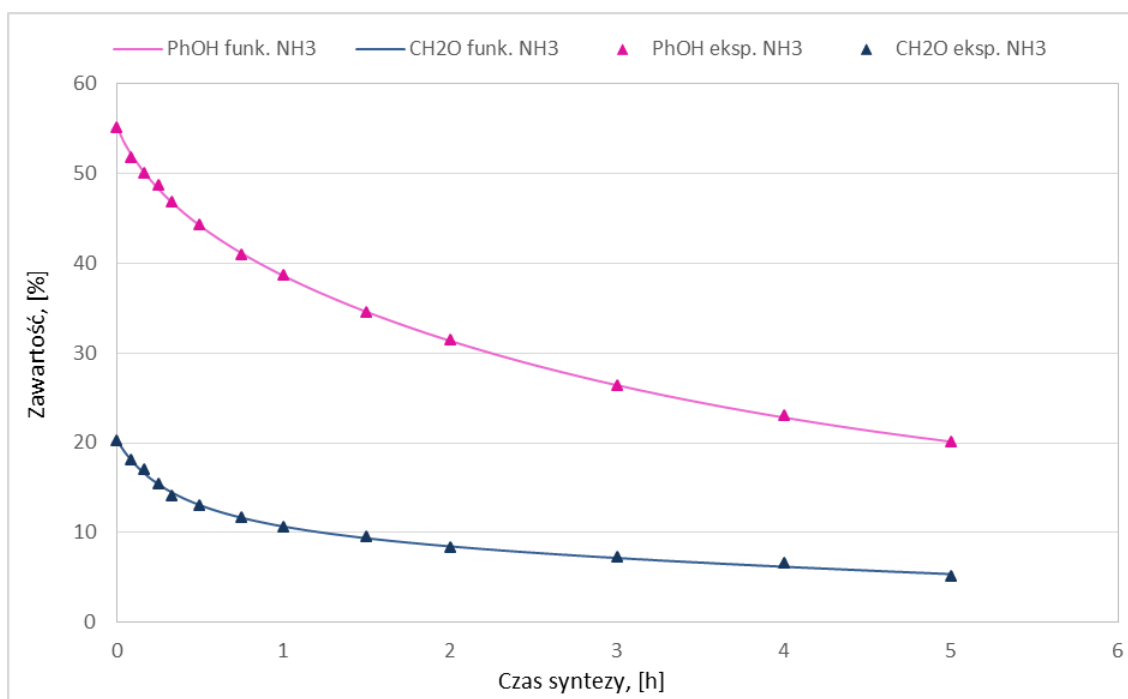
## DOŚWIADCZENIE NH<sub>3</sub>

$$[PhOH_{NH_3}] = 11,47 + 30,57 \cdot e^{-0,28 \cdot t} + \frac{12,93}{(1 + 2,24 \cdot t)}; R^2 = 99,97\%$$

(równanie 65)

$$[CH_2O_{NH_3}] = -5,86 + 13,66 \cdot e^{-0,06 \cdot t} + \frac{12,48}{(1 + 2,44 \cdot t)}; R^2 = 99,81\%$$

(równanie 66)



**Wykres 41** Zmiany stężenia fenolu i formaldehydu w czasie syntezy (dośw. NH<sub>3</sub>)

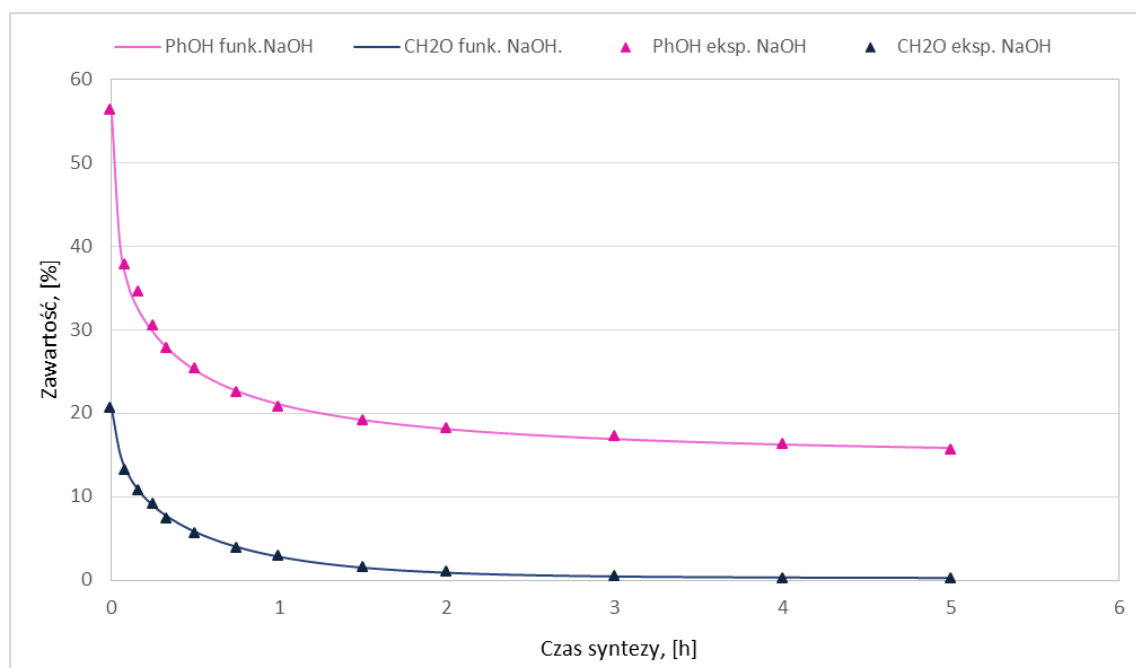
## DOŚWIADCZENIE NaOH

$$[PhOH_{NaOH}] = 14,06 - 15,92 \cdot e^{-33,26 \cdot t} + \frac{26,29}{(1 + 2,76 \cdot t)}; R^2 = 99,98\%$$

**(równanie 67)**

$$[CH_2O_{NaOH}] = 0,12 + 9,56 \cdot e^{-1,57 \cdot t} + \frac{10,95}{(1 + 15,09 \cdot t)}; R^2 = 99,95\%$$

**(równanie 68)**



**Wykres 42** Zmiany stężenia fenolu i formaldehydu w czasie syntezy (dośw. NaOH)

## DOŚWIADCZENIE TEA

$$[PhOH_{TEA\ 0,03}] = 13,00 - 46,29 \cdot e^{-8,87 \cdot t} + \frac{88,09}{(1 + 9,29 \cdot t)}; R^2 = 99,95\%$$

(równanie 69)

$$[CH_2O_{TEA\ 0,03}] = 0,009 + 9,44 \cdot e^{-0,96 \cdot t} + \frac{10,69}{(1 + 8,63 \cdot t)}; R^2 = 99,94\%$$

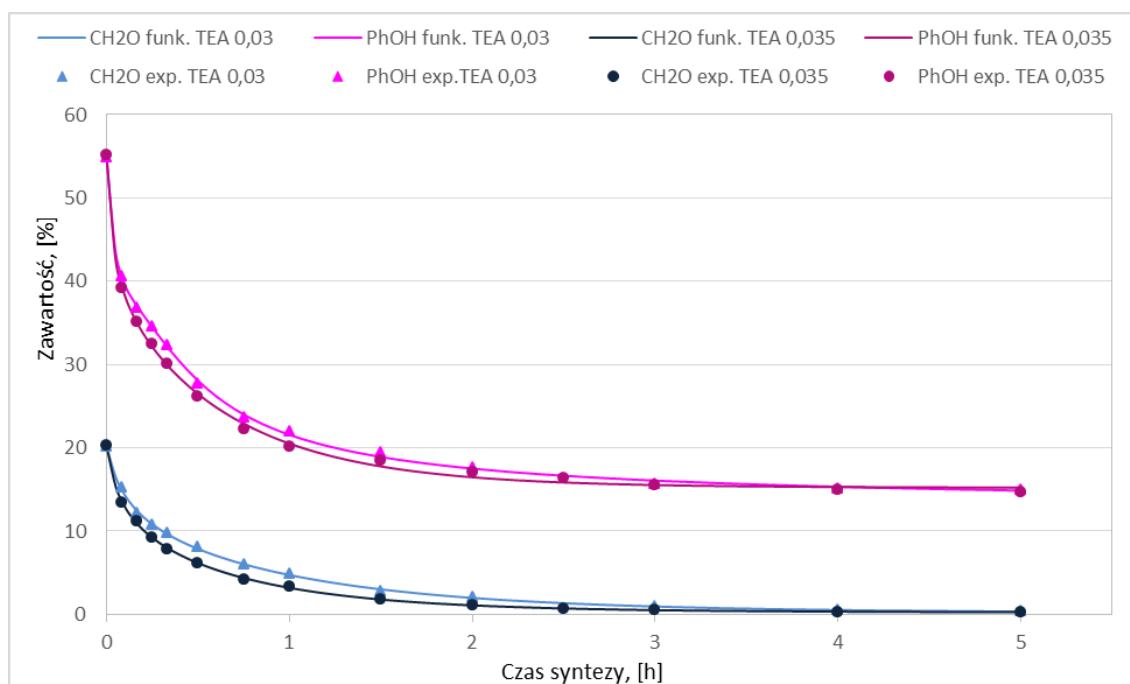
(równanie 70)

$$[PhOH_{TEA\ 0,035}] = 15,08 + 21,68 \cdot e^{-1,50 \cdot t} + \frac{18,32}{(1 + 30,26 \cdot t)}; R^2 = 99,87\%$$

(równanie 71)

$$[CH_2O_{0,035}] = 0,06 + 9,03 \cdot e^{-1,38 \cdot t} + \frac{11,11}{(1 + 12,28 \cdot t)}; R^2 = 99,97\%$$

(równanie 72)



**Wykres 43** Zmiany stężenia fenolu i formaldehydu w czasie syntezy (dośw. TEA)

## DOŚWIADCZENIE 1,2-EDA oraz TEA+1,2-EDA

$$[PhOH_{1,2-EDA}] = 7,67 + 28,34 \cdot e^{-0,77 \cdot t} + \frac{20,26}{(1 + 31,23 \cdot t)}; R^2 = 99,98\%$$

(równanie 73)

$$[CH_2O_{1,2-EDA}] = -8,35 + 19,03 \cdot e^{-0,20 \cdot t} + \frac{9,97}{(1 + 12,95 \cdot t)}; R^2 = 99,98\%$$

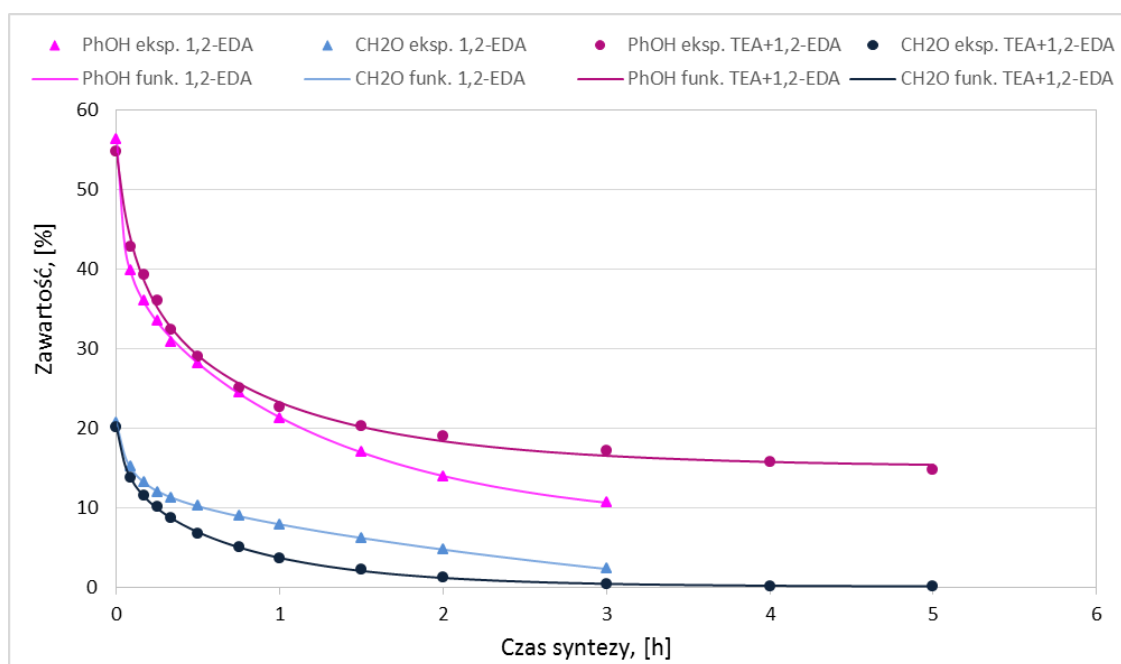
(równanie 74)

$$[PhOH_{TEA+1,2-EDA}] = 14,58 + 14,17 \cdot e^{-0,96 \cdot t} + \frac{25,74}{(1 + 6,94 \cdot t)}; R^2 = 99,75\%$$

(równanie 75)

$$[CH_2O_{TEA+1,2-EDA}] = 0,01 + 10,91 \cdot e^{-1,24 \cdot t} + \frac{9,14}{(1 + 15,29 \cdot t)}; R^2 = 99,98\%$$

(równanie 76)



**Wykres 44** Zmiany stężenia fenolu i formaldehydu w czasie syntezy (dośw. 1,2-EDA oraz TEA+1,2-EDA)

## DOŚWIADCZENIE 1,3-PDA oraz TEA + 1,3-PDA

$$[PhOH_{1,3-DAP}] = 7,88 - 74,27 \cdot e^{-5,02 \cdot t} + \frac{121,40}{(1 + 5,65 \cdot t)}; R^2 = 99,90\%$$

(równanie 77)

$$[CH_2O_{1,3-DAP}] = -6,59 + 3,74 \cdot e^{-34,60 \cdot t} + \frac{23,07}{(1 + 0,38 \cdot t)}; R^2 = 99,91\%$$

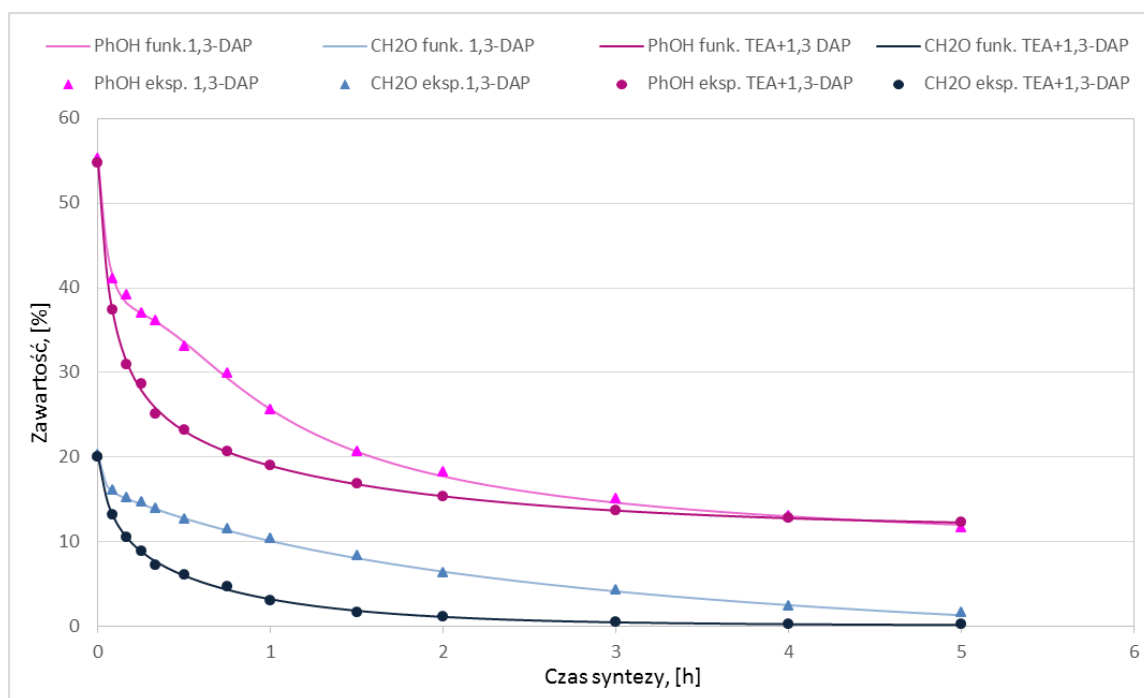
(równanie 78)

$$[PhOH_{TEA+1,3-DAP}] = 11,30 + 9,28 \cdot e^{-0,61 \cdot t} + \frac{34,15}{(1 + 11,79 \cdot t)}; R^2 = 99,93\%$$

(równanie 79)

$$[CH_2O_{TEA+1,3-DAP}] = -0,02 + 7,90 \cdot e^{-1,23 \cdot t} + \frac{12,21}{(1 + 11,88 \cdot t)}; R^2 = 99,93\%$$

(równanie 80)



**Wykres 45** Zmiany stężenia fenolu i formaldehydu w czasie syntezy (dośw. 1,3-PDA oraz TEA + 1,3-PDA)

## DOŚWIADCZENIE 1,6-HDA oraz TEA+1,6-HDA

$$[PhOH_{1,6-HDA}] = 6,69 + 7,08 \cdot e^{-30,04 \cdot t} + \frac{40,95}{(1 + 0,66 \cdot t)}; R^2 = 99,98\%$$

(równanie 81)

$$[CH_2O_{1,6-HDA}] = -0,03 - 22,32 \cdot e^{-3,22 \cdot t} + \frac{42,19}{(1 + 2,56 \cdot t)}; R^2 = 99,97\%$$

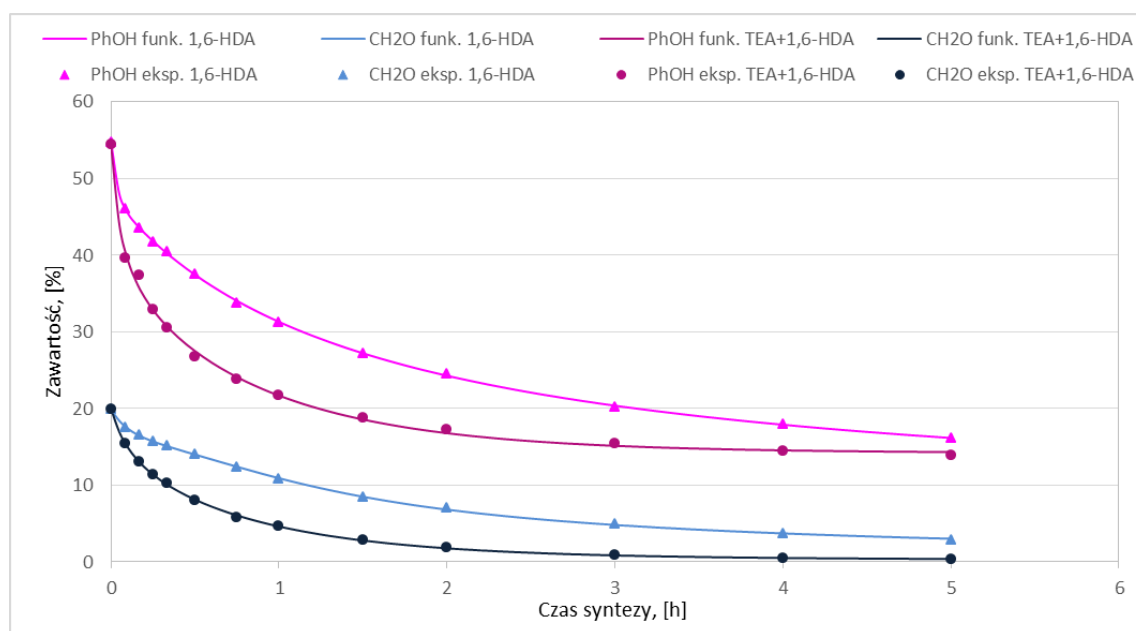
(równanie 82)

$$[PhOH_{TEA+1,6-HDA}] = 13,97 + 19,29 \cdot e^{-1,09 \cdot t} + \frac{21,09}{(1 + 16,11 \cdot t)}; R^2 = 99,70\%$$

(równanie 83)

$$[CH_2O_{TEA+1,6-HDA}] = 0,11 + 10,79 \cdot e^{-1,14 \cdot t} + \frac{9,05}{(1 + 7,44 \cdot t)}; R^2 = 99,98\%$$

(równanie 84)



**Wykres 46** Zmiany stężenia fenolu i formaldehydu w czasie syntezy (dośw. 1,6-HDA oraz TEA+1,6-HDA)



## DOŚWIADCZENIE N,N'-DEEDA oraz TEA+N,N'-DEEDA

$$[PhOH_{N,N'-DEEDA}] = 3,60 + 12,33 \cdot e^{-20,10 \cdot t} + \frac{38,57}{(1 + 1,48 \cdot t)}; R^2 = 99,96\%$$

(równanie 85)

$$[CH_2O_{N,N'-DEEDA}] = 0,36 + 11,56 \cdot e^{-0,69 \cdot t} + \frac{8,07}{(1 + 11,66 \cdot t)}; R^2 = 99,94\%$$

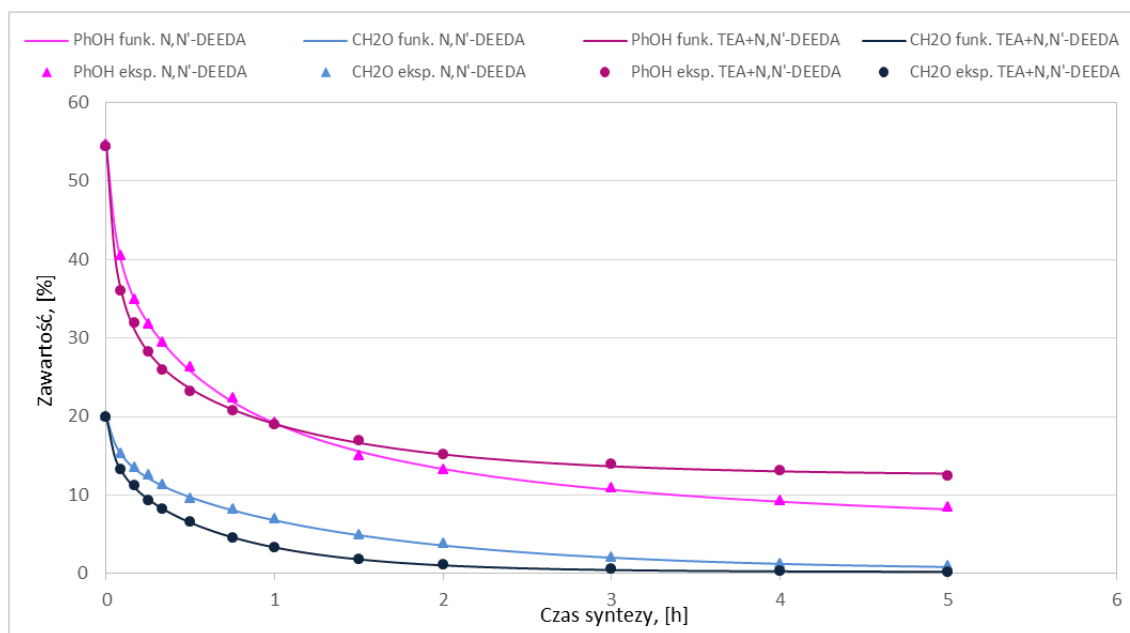
(równanie 86)

$$[PhOH_{TEA+N,N'-DEEDA}] = 12,27 + 12,69 \cdot e^{-0,91 \cdot t} + \frac{29,46}{(1 + 16,26 \cdot t)}; R^2 = 99,92\%$$

(równanie 87)

$$[CH_2O_{TEA+N,N'-DEEDA}] = 0,15 + 11,03 \cdot e^{-1,38 \cdot t} + \frac{8,81}{(1 + 19,48 \cdot t)}; R^2 = 99,97\%$$

(równanie 88)



**Wykres 47** Zmiany stężenia fenolu i formaldehydu w czasie syntezy (dośw. N,N'-DEEDA oraz TEA+N,N'-DEEDA)

## DOŚWIADCZENIE N,N-DEEDA oraz TEA+N,N-DEEDA

$$[PhOH_{N,N-DEEDA}] = 10,90 + 10,92 \cdot e^{-59,57 \cdot t} + \frac{32,71}{(1 + 1,18 \cdot t)}; R^2 = 99,97\%$$

(równanie 89)

$$[CH_2O_{N,N-DEEDA}] = 0,28 + 12,94 \cdot e^{-0,72 \cdot t} + \frac{6,76}{(1 + 17,45 \cdot t)}; R^2 = 99,96\%$$

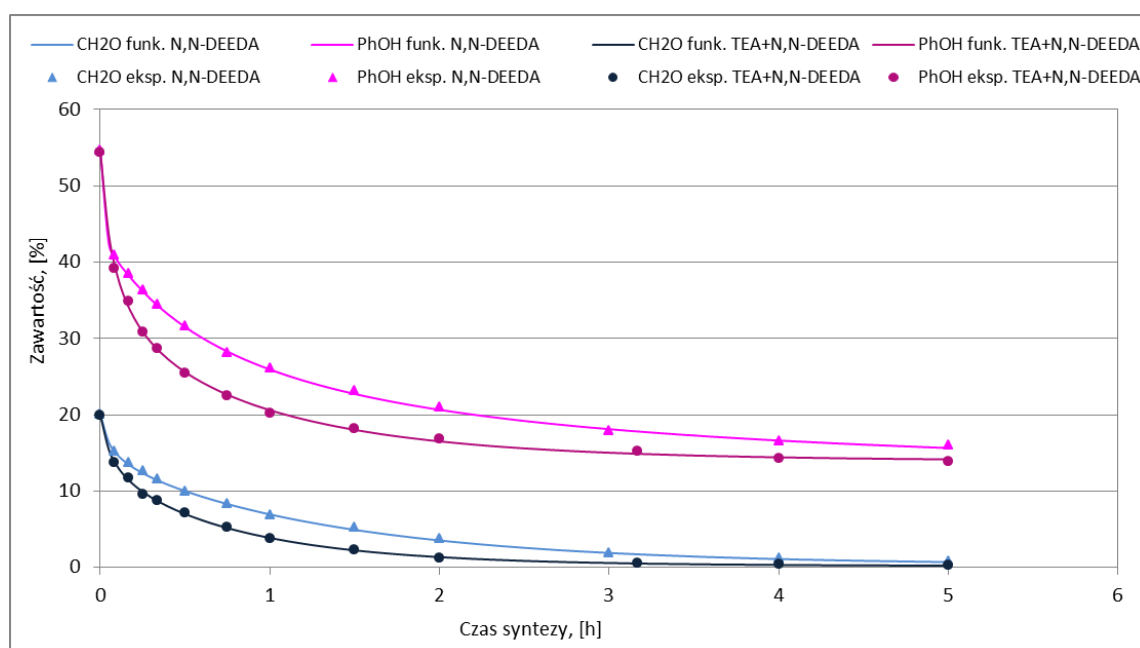
(równanie 90)

$$[PhOH_{TEA+N,N-DEEDA}] = 13,60 + 12,97 \cdot e^{-1,00 \cdot t} + \frac{27,79}{(1 + 11,51 \cdot t)}; R^2 = 99,92\%$$

(równanie 91)

$$[CH_2O_{TEA+N,N-DEEDA}] = 0,09 + 10,51 \cdot e^{-1,20 \cdot t} + \frac{9,36}{(1 + 14,43 \cdot t)}; R^2 = 99,94\%$$

(równanie 92)



**Wykres 48** Zmiany stężenia fenolu i formaldehydu w czasie syntezy (dośw. N,N-DEEDA oraz TEA+N,N-DEEDA)

## DOŚWIADCZENIE 1,2-CHDA oraz TEA+1,2-CHDA

$$[PhOH_{1,2-DACH}] = 3,93 - 12,77 \cdot e^{-1,20 \cdot t} + \frac{63,42}{(1 + 1,47 \cdot t)}; R^2 = 99,98\%$$

(równanie 93)

$$[CH_2O_{1,2-DACH}] = 1,87 + 13,23 \cdot e^{-0,61 \cdot t} + \frac{4,79}{(1 + 10,90 \cdot t)}; R^2 = 99,94\%$$

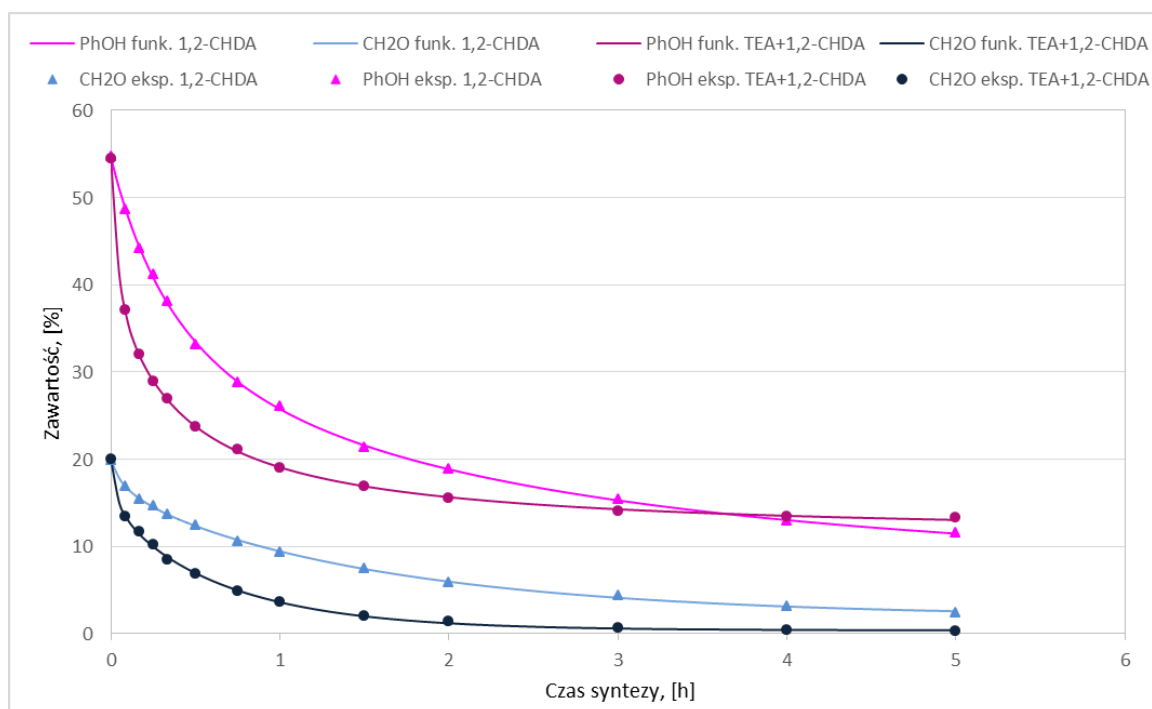
(równanie 94)

$$[PhOH_{TEA+1,2-DACH}] = 11,00 + 13,01 \cdot e^{-26,81 \cdot t} + \frac{30,41}{(1 + 2,76 \cdot t)}; R^2 = 99,99\%$$

(równanie 95)

$$[CH_2O_{TEA+1,2-DACH}] = 0,33 + 12,37 \cdot e^{-1,41 \cdot t} + \frac{7,26}{(1 + 26,57 \cdot t)}; R^2 = 99,94\%$$

(równanie 96)



**Wykres 49** Zmiany stężenia fenolu i formaldehydu w czasie syntezy (dośw. 1,2-CHDA oraz TEA+1,2-CHDA)

## DOŚWIADCZENIE DETA oraz TEA+DETA

$$[PhOH_{DETA}] = 2,21 - 44,69 \cdot e^{-6,06 \cdot t} + \frac{97,22}{(1 + 7,75 \cdot t)}; R^2 = 99,98\%$$

(równanie 97)

$$[CH_2O_{DETA}] = -10,06 + 8,18 \cdot e^{-15,57 \cdot t} + \frac{21,79}{(1 + 0,35 \cdot t)}; R^2 = 99,97\%$$

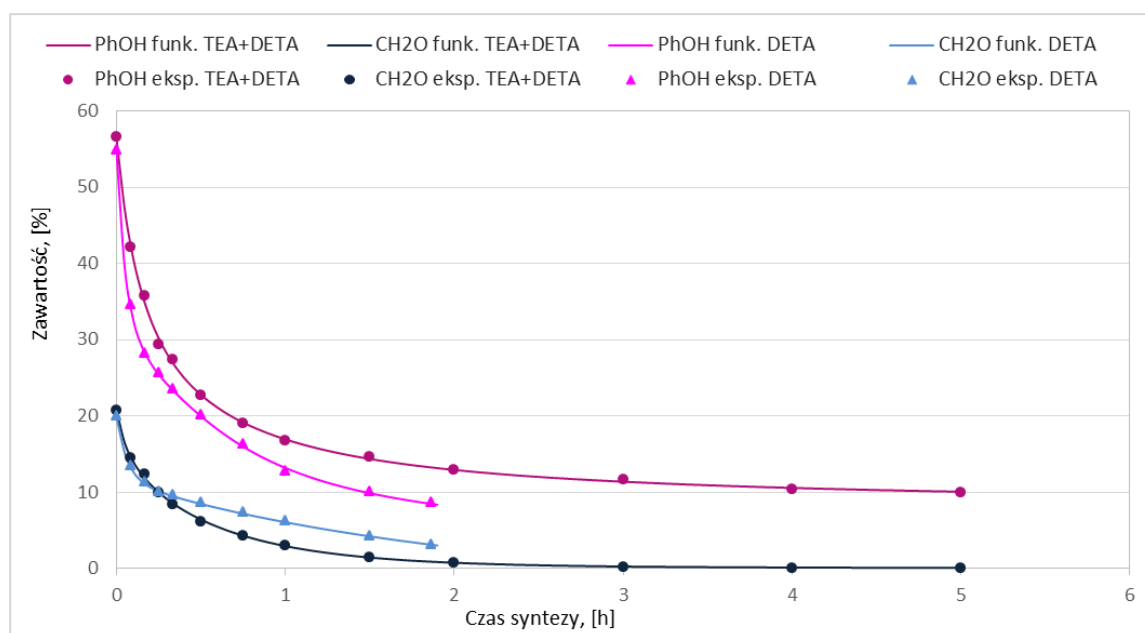
(równanie 98)

$$[PhOH_{TEA+DETA}] = 7,99 - 4,38 \cdot e^{-3,65 \cdot t} + \frac{55,90}{(1 + 14,82 \cdot t)}; R^2 = 99,92\%$$

(równanie 99)

$$[CH_2O_{TEA+DETA}] = -0,05 + 11,55 \cdot e^{-1,61 \cdot t} + \frac{9,24}{(1 + 11,75 \cdot t)}; R^2 = 99,92\%$$

(równanie 100)



**Wykres 50** Zmiany stężenia fenolu i formaldehydu w czasie syntezy (dośw. DETA oraz TEA+DETA)

## DOŚWIADCZENIE DPTA oraz TEA+DPTA

$$[PhOH_{DPTA}] = 9,90 + 20,81 \cdot e^{-1,36 \cdot t} + \frac{23,76}{(1 + 14,44 \cdot t)}; R^2 = 99,95\%$$

(równanie 101)

$$[CH_2O_{DPTA}] = -0,12 + 8,85 \cdot e^{-1,23 \cdot t} + \frac{11,20}{(1 + 3,99 \cdot t)}; R^2 = 99,96\%$$

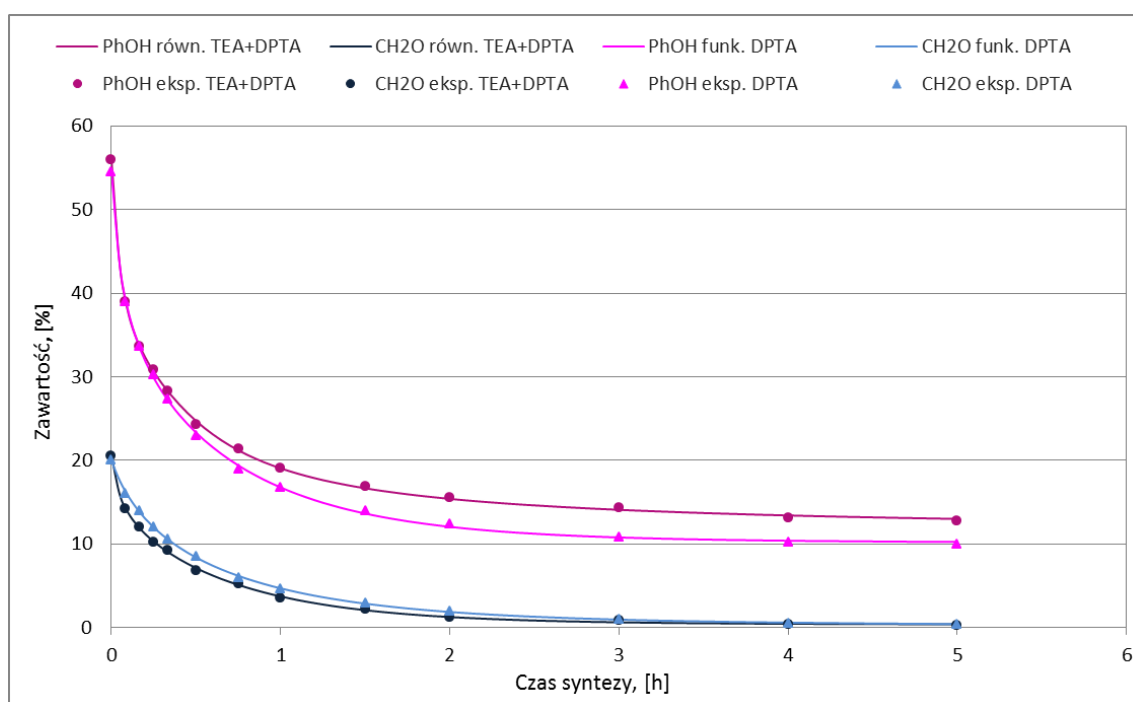
(równanie 102)

$$[PhOH_{TEA+DPTA}] = 11,32 - 29,55 \cdot e^{-7,69 \cdot t} + \frac{74,19}{(1 + 8,57 \cdot t)}; R^2 = 99,93\%$$

(równanie 103)

$$[CH_2O_{TEA+DPTA}] = 0,31 + 12,06 \cdot e^{-1,39 \cdot t} + \frac{8,17}{(1 + 18,30 \cdot t)}; R^2 = 99,97\%$$

(równanie 104)



**Wykres 51** Zmiany stężenia fenolu i formaldehydu w czasie syntezy (dośw. DPTA oraz TEA+DPTA)

## DOŚWIADCZENIE N,N-DMDPTA oraz TEA+N,N-DMDPTA

$$[PhOH_{N,N-DMDPTA}] = 8,04 + 9,05 \cdot e^{-48,98 \cdot t} + \frac{36,98}{(1 + 2,51 \cdot t)}; R^2 = 99,95\%$$

(równanie 105)

$$[CH_2O_{N,N-DMDPTA}] = 0,07 + 12,73 \cdot e^{-1,30 \cdot t} + \frac{7,01}{(1 + 20,68 \cdot t)}; R^2 = 99,98\%$$

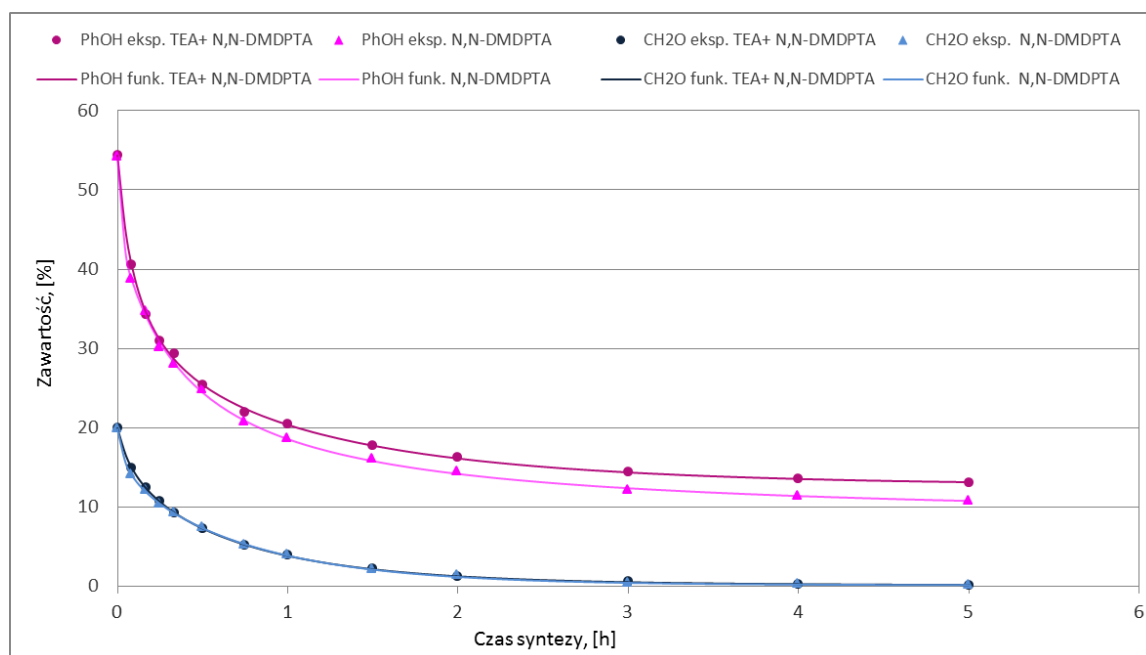
(równanie 106)

$$[PhOH_{TEA+N,N-DMDPTA}] = 12,25 + 11,10 \cdot e^{-0,81 \cdot t} + \frac{30,99}{(1 + 8,76 \cdot t)}; R^2 = 99,95\%$$

(równanie 107)

$$[CH_2O_{TEA+N,N-DMDPTA}] = -0,05 + 10,65 \cdot e^{-1,30 \cdot t} + \frac{9,34}{(1 + 8,48 \cdot t)}; R^2 = 99,99\%$$

(równanie 108)



**Wykres 52** Zmiany stężenia fenolu i formaldehydu w czasie syntezy (dośw. N,N-DMDPTA oraz TEA+N,N-DMDPTA)

## DOŚWIADCZENIE TETA oraz TEA+TETA

$$[PhOH] = -6,75 + 23,86 \cdot e^{-26,70 \cdot t} + \frac{37,07}{(1 + 1,04 \cdot t)}; R^2 = 99,96\%$$

(równanie 109)

$$[CH_2O] = 2,14 + 5,59 \cdot e^{-0,96 \cdot t} + \frac{12,15}{(1 + 13,28 \cdot t)}; R^2 = 99,94\%$$

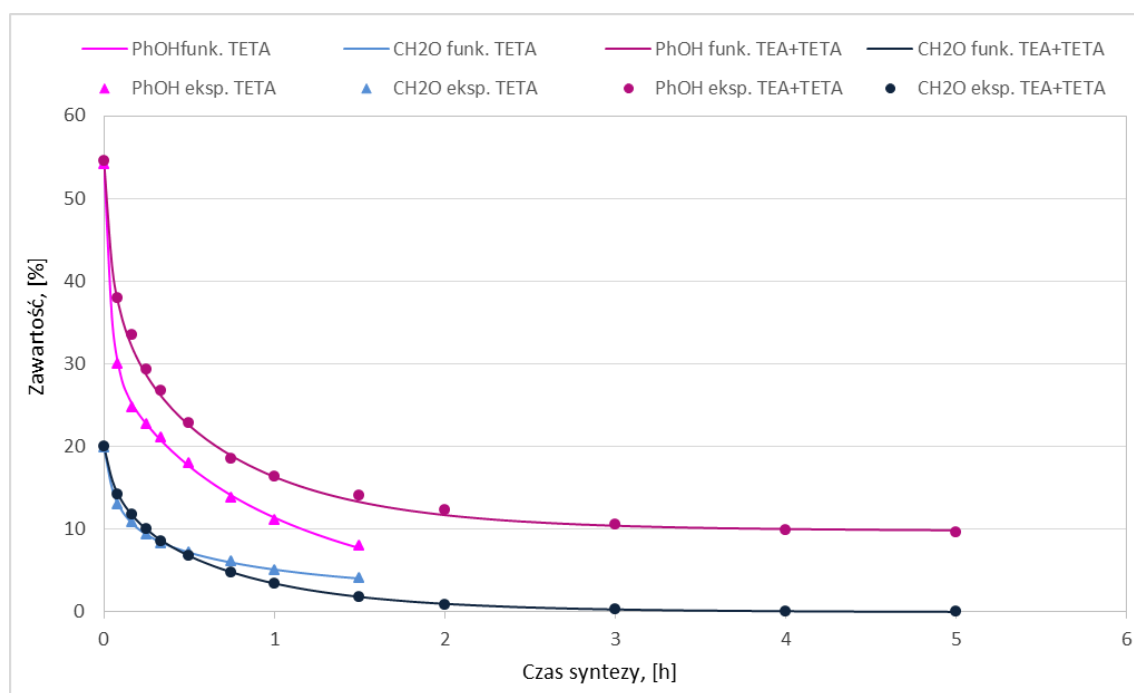
(równanie 110)

$$[PhOH] = 9,59 + 20,39 \cdot e^{-1,31 \cdot t} + \frac{24,59}{(1 + 15,82 \cdot t)}; R^2 = 99,91\%$$

(równanie 111)

$$[CH_2O] = -0,16 + 10,87 \cdot e^{-1,32 \cdot t} + \frac{9,33}{(1 + 12,01 \cdot t)}; R^2 = 99,99\%$$

(równanie 112)



**Wykres 53** Zmiany stężenia fenolu i formaldehydu w czasie syntezy (dośw. TETA oraz TEA+TETA)

Wszystkie przedstawione zależności funkcyjne opisujące zmiany zawartości fenolu i formaldehydu w czasie syntez żywic rezolowych charakteryzowały się bardzo wysokimi współczynnikami determinacji ( $R^2 \geq 99,7\%$ ). Świadczy to o tym, iż przedstawiony ogólny model i wyznaczone na podstawie danych eksperymentalnych współczynniki tego równania z bardzo dużą dokładnością opisują ubytki stężeń fenolu i formaldehydu w czasie syntez biegnących z udziałem badanych katalizatorów klasycznych, aminowych oraz dwuskładnikowych, aminowych układów katalitycznych. Na przedstawionych wykresach zauważyć można również, że przebiegi zmian stężeń substratów uzyskane eksperymentalnie wykazują bardzo zbliżone przebiegi do tych wyznaczonych na podstawie równań.

W tabeli 63 przedstawiono porównawczo stopnie przereagowania fenolu i formaldehydu po 15, 45, 90 min oraz końcowy stopień przereagowania (niezależnie od czasu trwania syntezy) dla syntez biegnących z udziałem katalizatorów klasycznych, aminowych oraz układów katalitycznych. Wyliczono również  $\Delta\alpha$  dla obu substratów po tych czasach, odejmując stopień przereagowania uzyskany dla pojedynczego katalizatora aminowego od stopnia przereagowania uzyskanego w przypadku układu katalitycznego, w którego skład ten katalizator wchodził.

Jak wynika z danych zamieszczonych w poniższej tabeli w przypadku  $\text{CH}_2\text{O}$  dla pierwszych 15 minut syntezy najwyższy stopień przereagowania uzyskano dla NaOH (0,559), natomiast najniższy zanotowano w przypadku 1,6-HDA (0,209). Po tym samym czasie dla PhOH najwyższy stopień przereagowania uzyskano dla syntezy biegnącej z udziałem TETA (0,58), a najniższy dla syntezy katalizowanej  $\text{NH}_3$  (0,118). W 45 min syntezy najwyższy stopień przemiany formaldehydu, podobnie jak po czasie 15 min, uzyskano dla NaOH (0,811), a najniższy dla 1,6-HDA (0,382). W przypadku stopnia przereagowania PhOH najwyższą wartość  $\alpha$ , podobnie jak po czasie 15 min, odnotowano w przypadku syntezy katalizowanej przez TETA (0,746), a najniższą wartość  $\alpha$  dla syntezy biegnącej w obecności  $\text{NH}_3$  (0,258). Po kolejnych 45 minutach syntezy (90 min), najwyższy stopień przemiany formaldehydu uzyskano dla układu katalitycznego TEA + DETA (0,925), natomiast najniższy, zgodnie z przewidywaniem, dla syntezy katalizowanej przez  $\text{NH}_3$  (0,531). W przypadku PhOH ponownie najwyższą wartość  $\alpha$  osiągnięto dla katalizatora TETA (0,853), a najniższą dla  $\text{NH}_3$  (0,374). Najwyższą wartość końcowego stopnia przereagowania



formaldehydu osiągnięto dla układu katalitycznego TEA + DETA (0,996), natomiast najniższą ponownie dla  $\text{NH}_3$  (0,747). W przypadku końcowego stopnia przereagowania fenolu najwyższą jego wartość uzyskano dla syntezy z udziałem N,N'-DEEDA (0,846), a najniższą ponownie dla syntezy katalizowanej amoniakiem (0,637).

Porównując wyniki dla syntez biegnących z udziałem katalizatorów i układów katalitycznych, w skład których ten katalizator wchodził, można stwierdzić, że dla formaldehydu w większości przypadków zanotowano wzrost stopnia przemiany ( $\Delta\alpha$  przyjmuje wartość dodatnią) dla syntez z udziałem układów katalitycznych. Wyjątek stanowiły dwa układy katalityczne tj. TEA + N,N-DMDPTA - obserwowano spadek stopnia przereagowania formaldehydu w całym czasie trwania syntezy oraz TEA + TETA - odnotowano spadek stopnia przereagowania formaldehydu po 15 min syntezy w porównaniu do syntez biegnących z udziałem wyłącznie tych katalizatorów aminowych. Maksymalny wzrost końcowego stopnia przereagowania formaldehydu (o prawie 15%) zaobserwowano w przypadku układu katalitycznego TEA + DETA. Dla fenolu natomiast w przypadku czterech układów katalitycznych (TEA + 1,2-EDA, TEA + DETA, TEA + N,N-DMDPTA oraz TEA + TETA) zaobserwowano spadek stopnia przemiany ( $\Delta\alpha$  przyjmuje wartość ujemną) w całym badanym zakresie czasowym w porównaniu do syntez biegnących z udziałem wyłącznie katalizatora aminowego wchodzącego w skład układu katalitycznego. Spadki stopni przereagowania fenolu zaobserwowano również w przypadku syntez z udziałem następujących układów katalitycznych: TEA + 1,3-PDA - dla  $\alpha$  końcowego, TEA + N,N'-DEEDA - dla  $\alpha$  po 90 min i  $\alpha$  końcowego, TEA + 1,2-CHDA - dla  $\alpha$  końcowego oraz TEA + DPTA - dla  $\alpha$  po 45, 90 min i  $\alpha$  końcowego. Maksymalny spadek końcowego stopnia przereagowania PhOH (o 11%) zaobserwowano w przypadku układu katalitycznego TEA + TETA.

Wzrost stopnia przereagowania zarówno dla fenolu jak i formaldehydu, w całym zakresie czasowym syntez, zanotowano w przypadku syntez z udziałem dwóch układów katalitycznych tj. TEA + 1,6-HDA oraz TEA + N,N-DEEDA w porównaniu do syntez biegnących z udziałem tylko tych katalizatorów tj. 1,6-HDA oraz N,N-DEEDA.

**Tabela 63** Porównanie  $\alpha$  substratów syntez biegnących z udziałem katalizatorów aminowych i układów katalitycznych

KATALIZATOR	CH <sub>2</sub> O				PhOH			
	$\alpha_{15}$	$\alpha_{45}$	$\alpha_{90}$	$\alpha_{końc.}$	$\alpha_{15}$	$\alpha_{45}$	$\alpha_{90}$	$\alpha_{końc.}$
NH <sub>3</sub>	0,242	0,421	0,531	0,747	0,118	0,258	0,374	0,637
NaOH	0,559	0,811	0,924	0,99	0,458	0,6	0,66	0,723
TEA*	0,466	0,702	0,862	0,984	0,369	0,569	0,647	0,727
TEA**	0,546	0,791	0,91	0,99	0,41	0,595	0,665	0,735
$\Delta\alpha$	0,08	0,089	0,048	0,006	0,041	0,026	0,018	0,008
1,2-EDA***	0,39	0,553	0,703	0,887	0,4	0,564	0,706	0,81
TEA+1,2-EDA	0,498	0,748	0,889	0,995	0,34	0,542	0,629	0,717
$\Delta\alpha$	0,108	0,195	0,186	0,108	-0,06	-0,022	-0,077	-0,093
1,3-PDA	0,277	0,436	0,592	0,924	0,331	0,46	0,626	0,79
TEA+1,3-PDA	0,555	0,766	0,914	0,989	0,475	0,621	0,692	0,776
$\Delta\alpha$	0,278	0,33	0,322	0,065	0,144	0,161	0,066	-0,014
1,6-HDA	0,209	0,382	0,573	0,854	0,238	0,384	0,504	0,706
TEA+1,6-HDA	0,429	0,707	0,859	0,983	0,395	0,564	0,654	0,746
$\Delta\alpha$	0,22	0,325	0,286	0,129	0,157	0,18	0,15	0,04
N,N'-DEEDA	0,38	0,595	0,757	0,955	0,418	0,59	0,726	0,846
TEA+N,N'-DEEDA	0,534	0,771	0,91	0,991	0,48	0,619	0,689	0,771
$\Delta\alpha$	0,154	0,176	0,153	0,036	0,062	0,029	-0,037	-0,075
N,N-DEEDA	0,375	0,59	0,745	0,966	0,336	0,487	0,578	0,709
TEA+N,N-DEEDA	0,522	0,738	0,884	0,987	0,434	0,586	0,665	0,744
$\Delta\alpha$	0,147	0,148	0,139	0,021	0,098	0,099	0,087	0,035
1,2-CHDA	0,264	0,47	0,622	0,878	0,247	0,475	0,609	0,789
TEA+1,2-CHDA	0,491	0,753	0,899	0,986	0,467	0,611	0,688	0,755
$\Delta\alpha$	0,227	0,283	0,277	0,108	0,22	0,136	0,079	-0,034

DETA****	0,498	0,633	0,789	0,848	0,532	0,703	0,817	0,843
TEA+DETA	0,519	0,789	0,925	0,996	0,48	0,663	0,742	0,824
$\Delta\alpha$	0,021	0,156	0,136	0,148	-0,052	-0,04	-0,075	-0,019
DPTA	0,4	0,7	0,852	0,98	0,445	0,653	0,743	0,817
TEA+DPTA	0,5	0,745	0,89	0,989	0,45	0,618	0,698	0,772
$\Delta\alpha$	0,1	0,045	0,038	0,009	0,005	-0,035	-0,045	-0,045
N,N-DMDPTA	0,48	0,738	0,894	0,993	0,443	0,617	0,704	0,801
TEA+N,N-DMDPTA	0,463	0,739	0,89	0,992	0,431	0,597	0,675	0,761
$\Delta\alpha$	-0,017	0,001	-0,004	-0,001	-0,012	-0,02	-0,029	-0,04
TETA*****	0,53	0,693	0,796	-	0,58	0,746	0,853	-
TEA+TETA	0,502	0,76	0,908	0,985	0,463	0,661	0,743	0,808
$\Delta\alpha$	-0,028	0,067	0,112	-	-0,117	-0,085	-0,11	-

\*) TEA 0,03 mol/mol PhOH

\*\*) TEA 0,03 mol/mol PhOH

\*\*) 1,2-EDA – całkowity czas syntezy 180 min

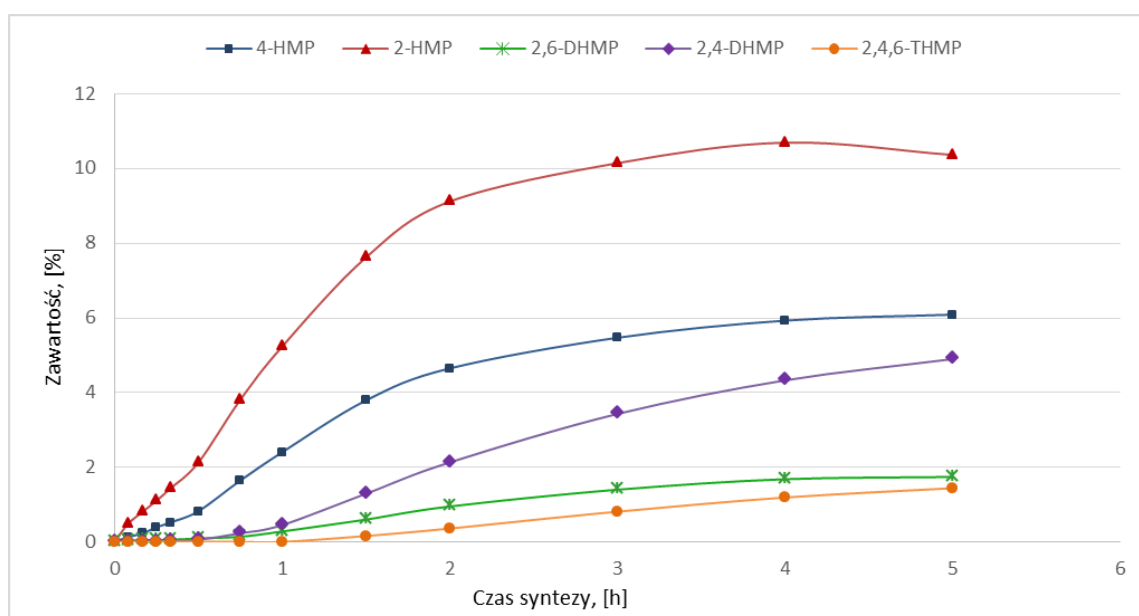
\*\*\*\*) DETA – całkowity czas syntezy 112 min

\*\*\*\*\*) TETA – całkowity czas syntezy 90 min

### 5.6.3 ZMIANY STĘŻEŃ MONO-, DI- I TRIHYDROKSYMETYLOFENOLI W CZASIE SYNTEZY

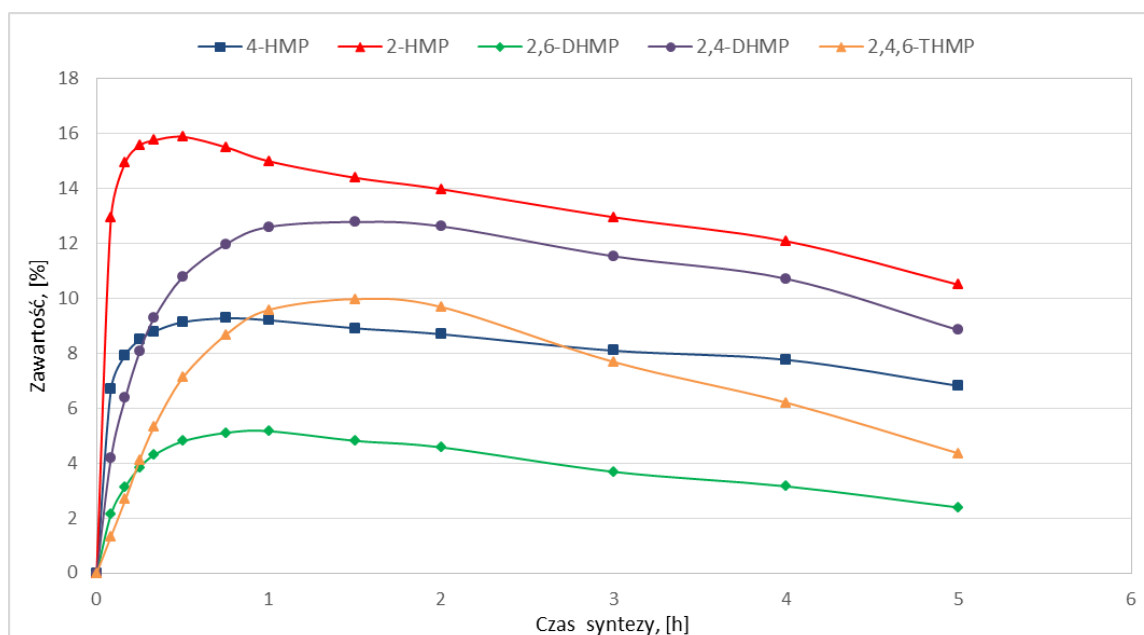
Na wykresach 54 ÷ 77 przedstawiono zmiany stężeń poszczególnych hydroksymetylo-wych pochodnych fenolu w czasie syntez biegnących z udziałem katalizatorów klasycznych ( $\text{NH}_3$  i  $\text{NaOH}$ ) i wybranych katalizatorów aminowych (0,03 mol/mol  $\text{PhOH}$ ), jak również tych z udziałem układów katalitycznych składających się z TEA (0,03 mol/mol  $\text{PhOH}$ ) oraz kokatalizatora będącego inną aminą (0,005 mol/mol  $\text{PhOH}$ ).

#### DOŚWIADCZENIE NR 1 $\text{NH}_3$



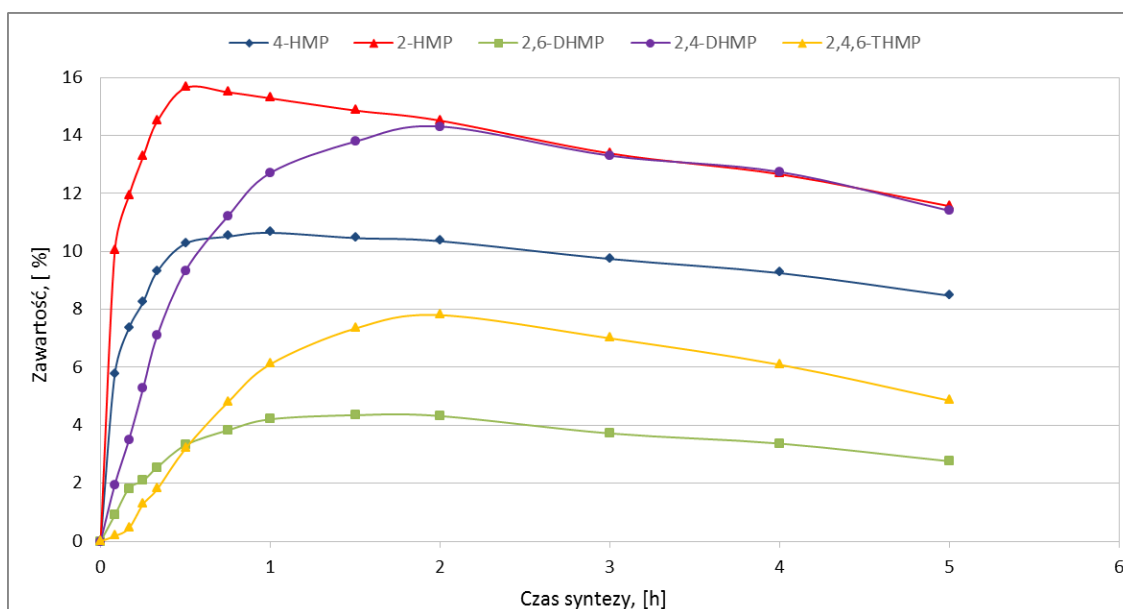
**Wykres 54** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 1,  $\text{NH}_3$ )

## DOŚWIADCZENIE NR 2 NaOH



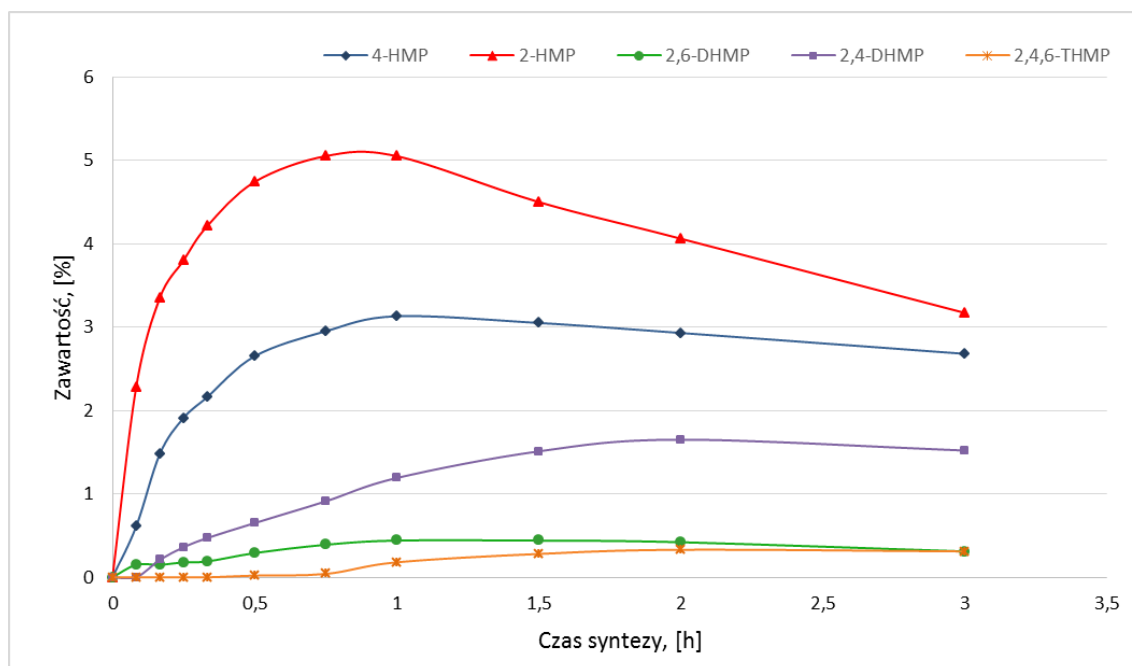
**Wykres 55** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 2, NaOH)

## DOŚWIADCZENIE NR 3 TEA (0,03 mol/mol PhOH)



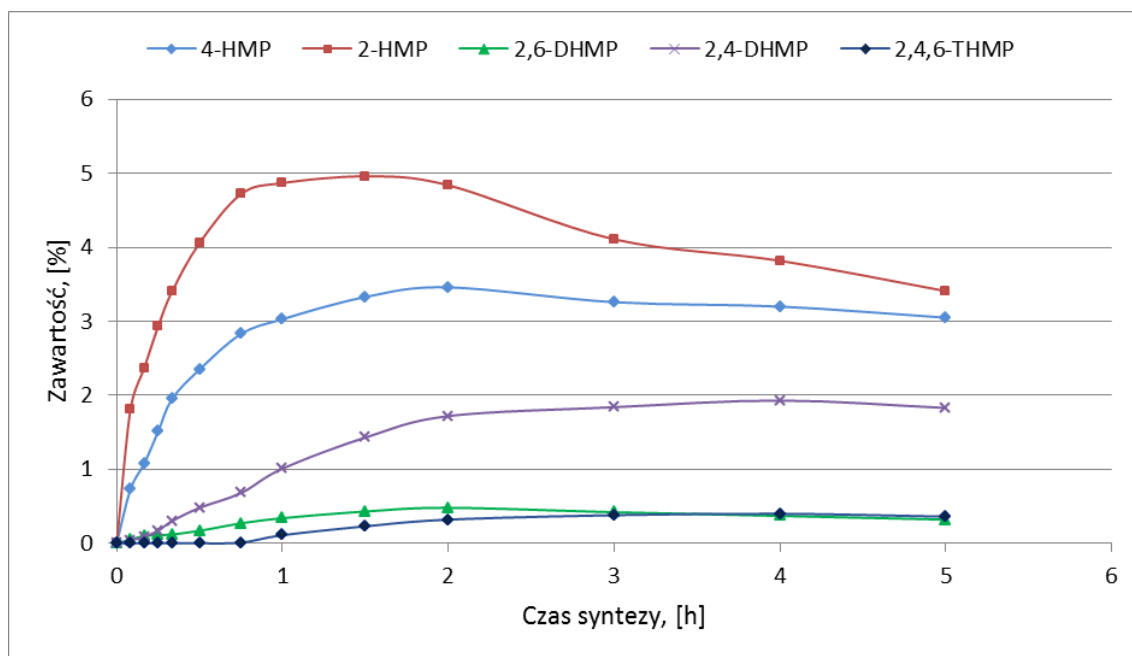
**Wykres 56** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 3, TEA 0,03 mol/mol PhOH)

## DOŚWIADCZENIE NR 4 1,2-EDA



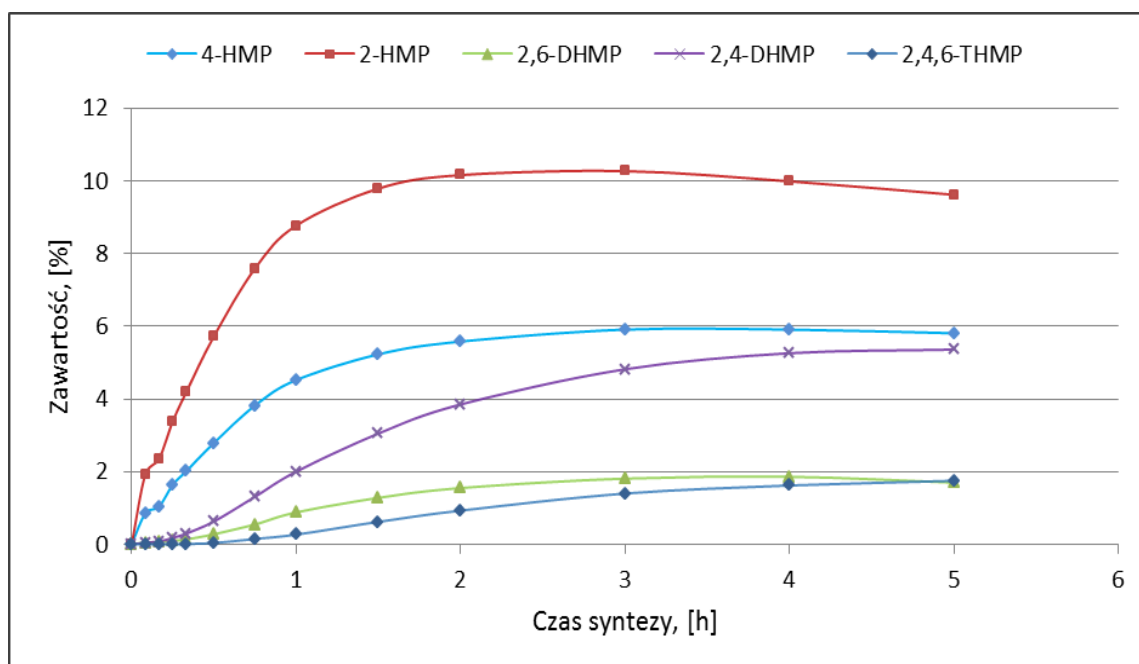
**Wykres 57** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 4, 1,2-EDA)

## DOŚWIADCZENIE NR 5 1,3-PDA



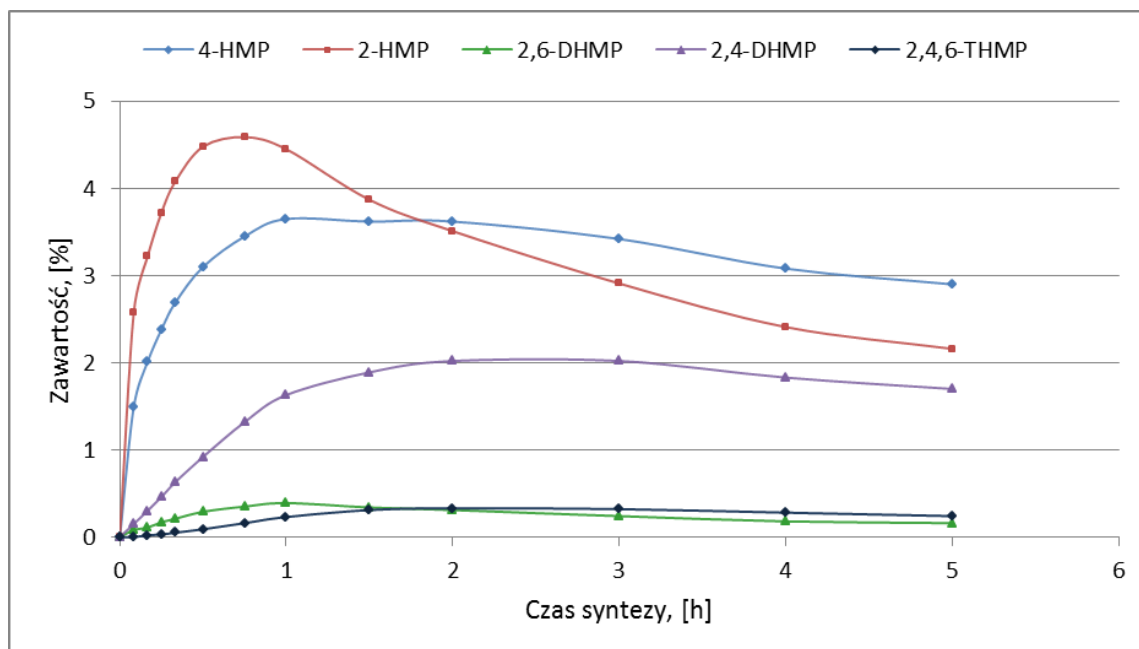
**Wykres 58** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 5, 1,3-PDA)

## DOŚWIADCZENIE NR 6 1,6-HDA



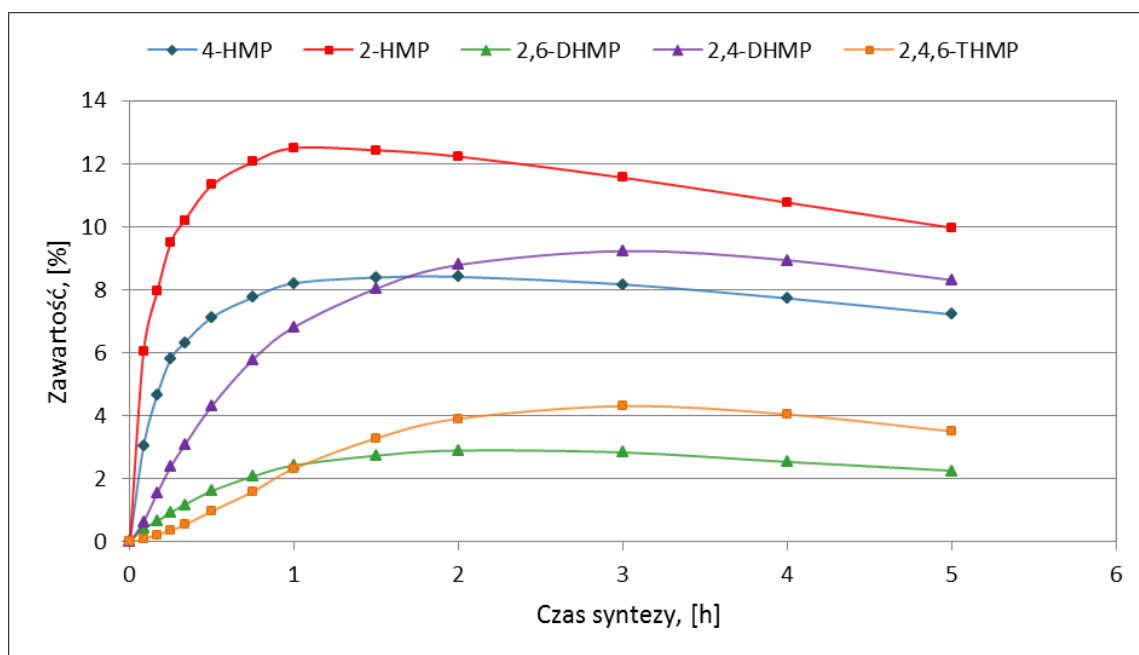
**Wykres 59** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 6 1,6-HDA)

## DOŚWIADCZENIE NR 7 N,N'-DEEDA



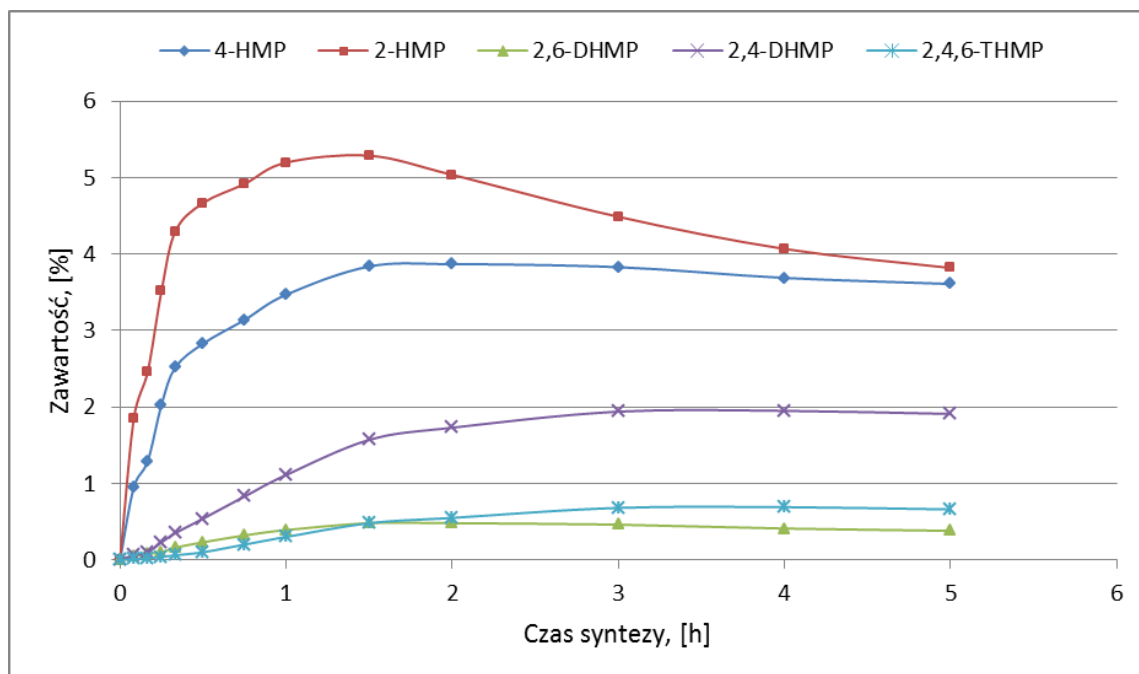
**Wykres 60** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 7 N,N'-DEEDA)

## DOŚWIADCZENIE NR 8 N,N-DEEDA



**Wykres 61** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 8 N,N-DEEDA)

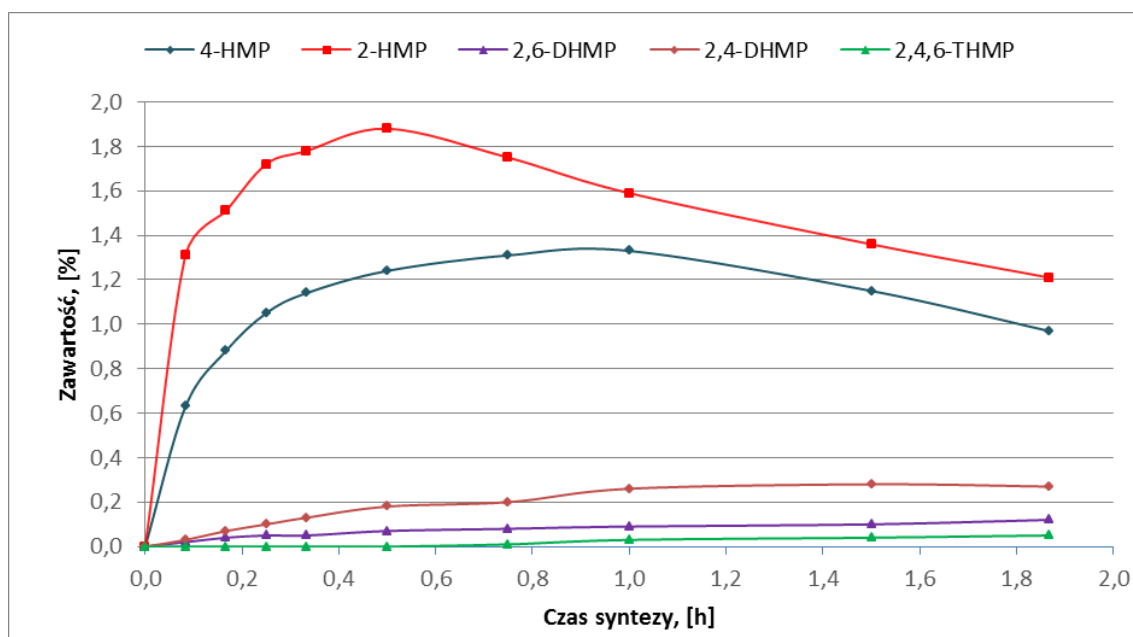
## DOŚWIADCZENIE NR 9 1,2-CHDA



**Wykres 62** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 9 1,2-CHDA)

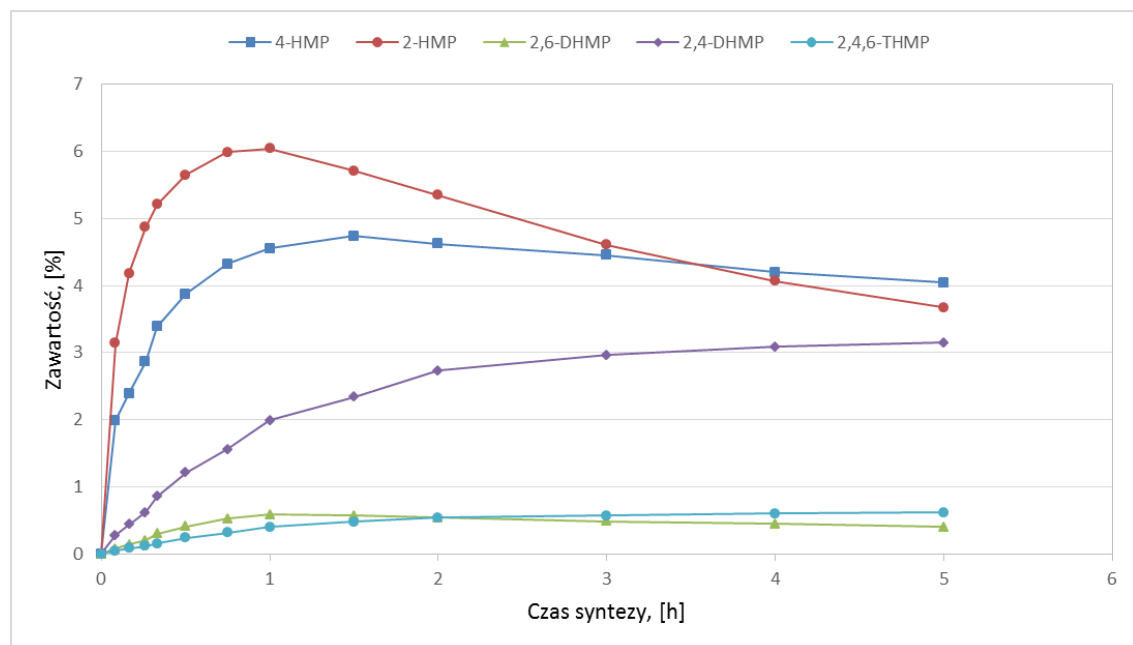


## DOŚWIADCZENIE NR 10 DETA



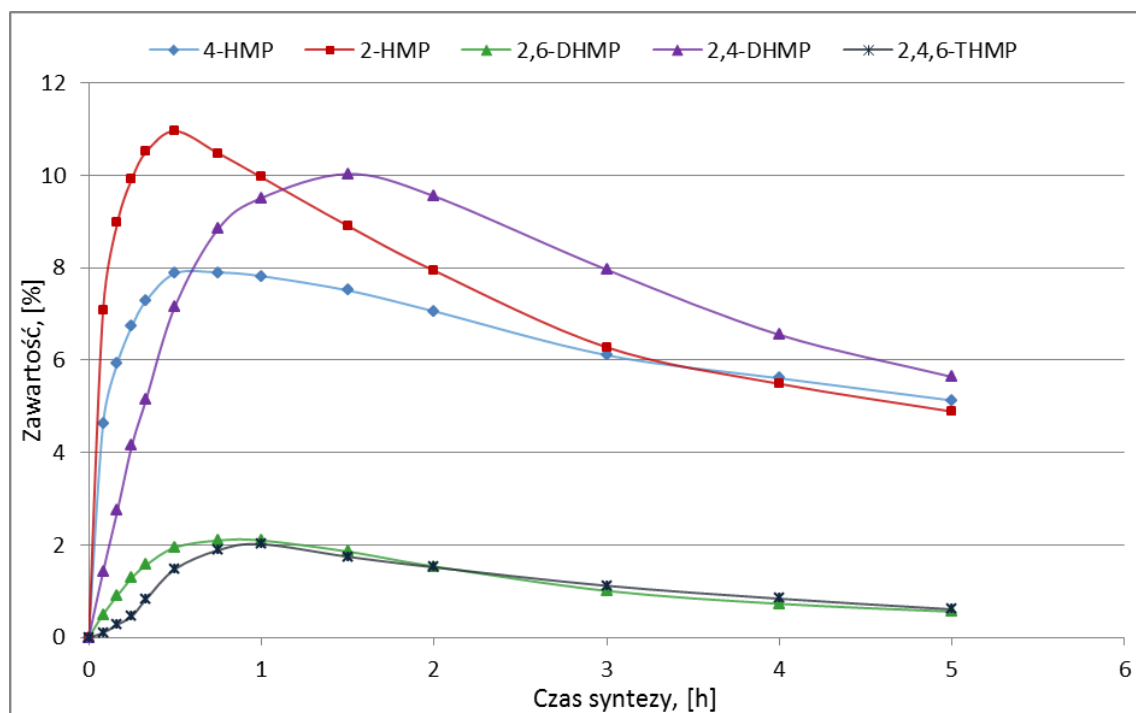
**Wykres 63** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 10 DETA)

## DOŚWIADCZENIE NR 11 DPTA



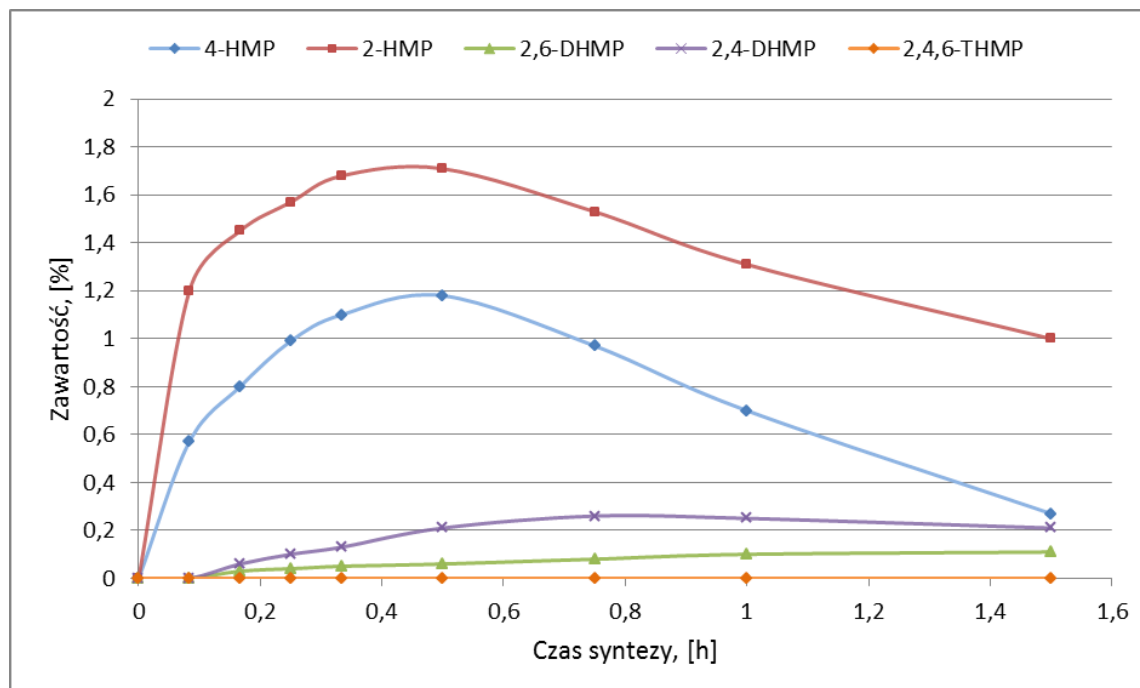
**Wykres 64** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 11 DPTA)

## DOŚWIADCZENIE NR 12 N,N-DMDPTA



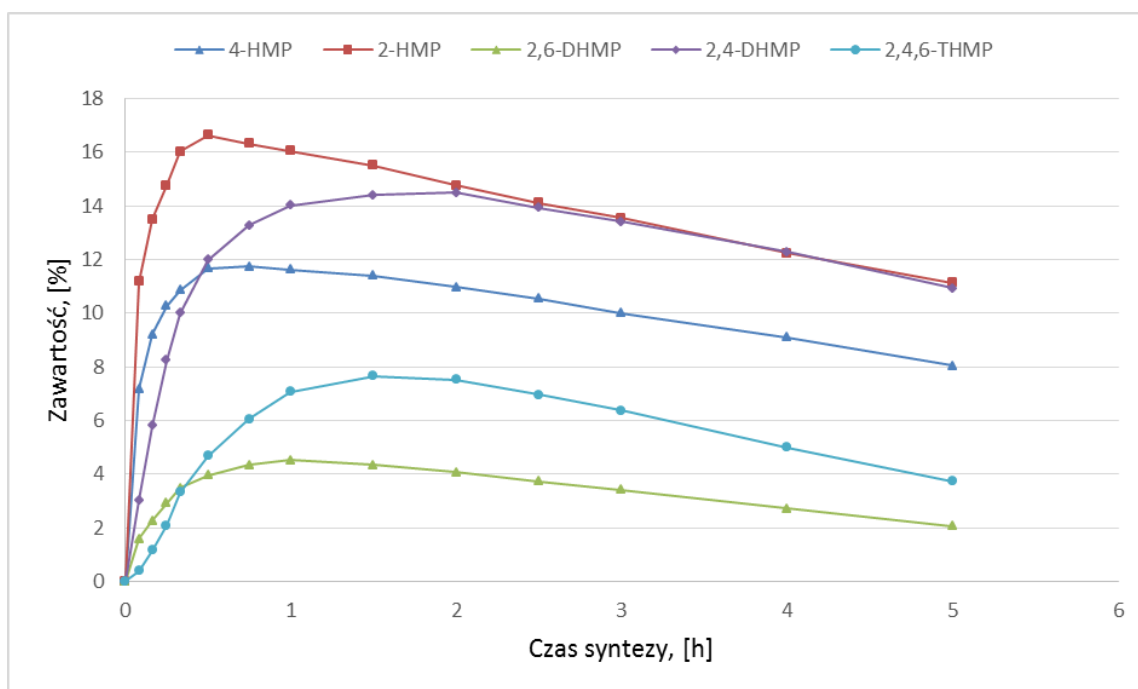
**Wykres 65** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 12 N,N-DMDPTA)

## DOŚWIADCZENIE NR 13 TETA



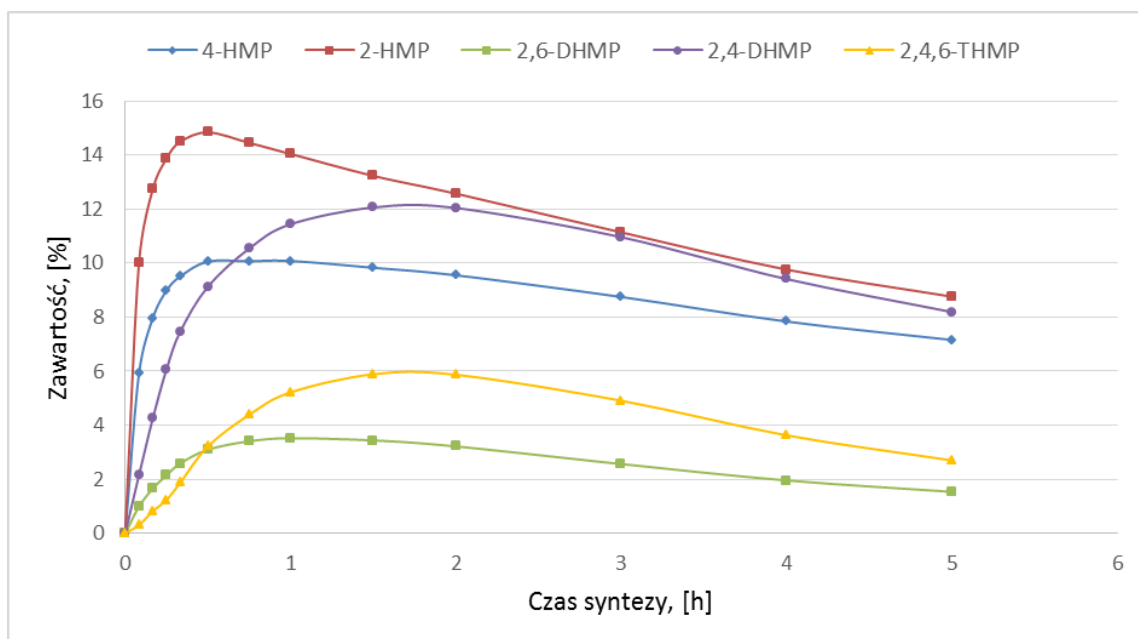
**Wykres 66** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 13 TETA)

## DOŚWIADCZENIE NR 14 TEA 0,035 mol/mol PhOH



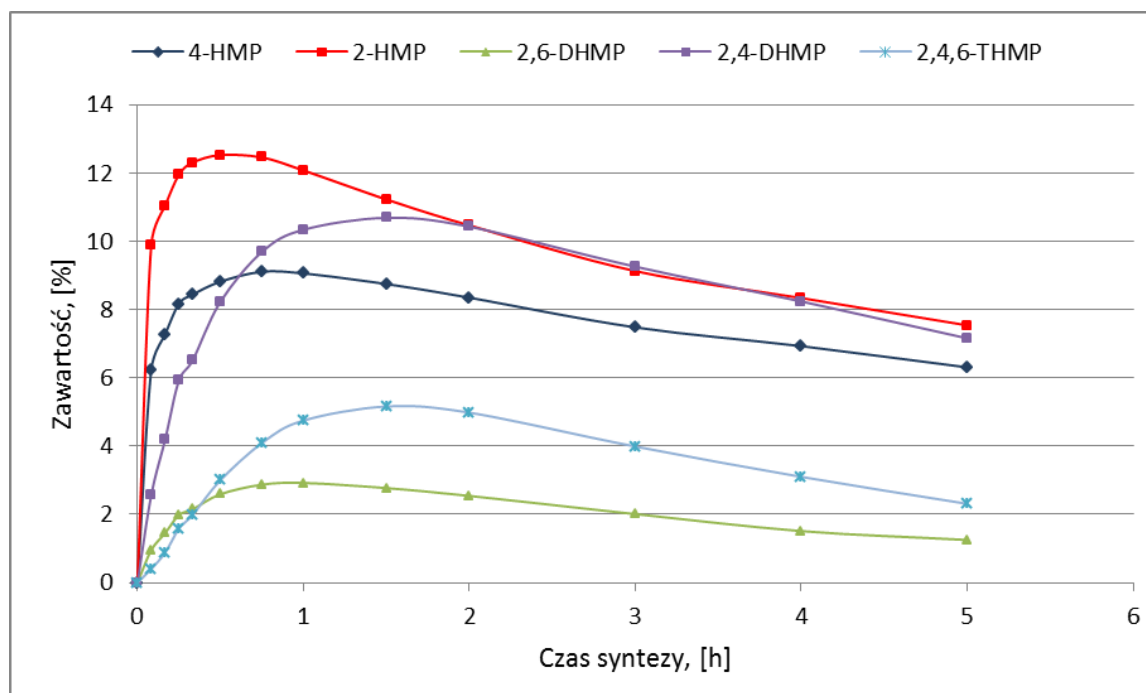
**Wykres 67** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 14 TEA 0,035 mol/mol PhOH)

## DOŚWIADCZENIE NR 15 TEA + 1,2-EDA



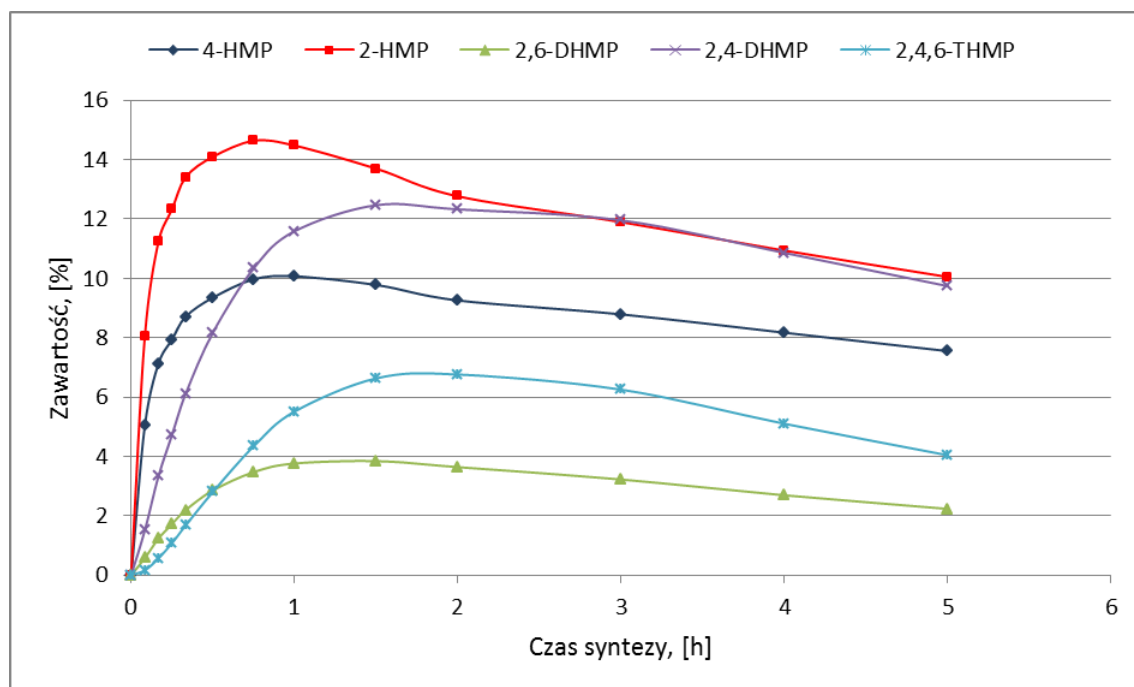
**Wykres 68** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 15 TEA+1,2-EDA)

## DOŚWIADCZENIE NR 16 TEA + 1,3-PDA



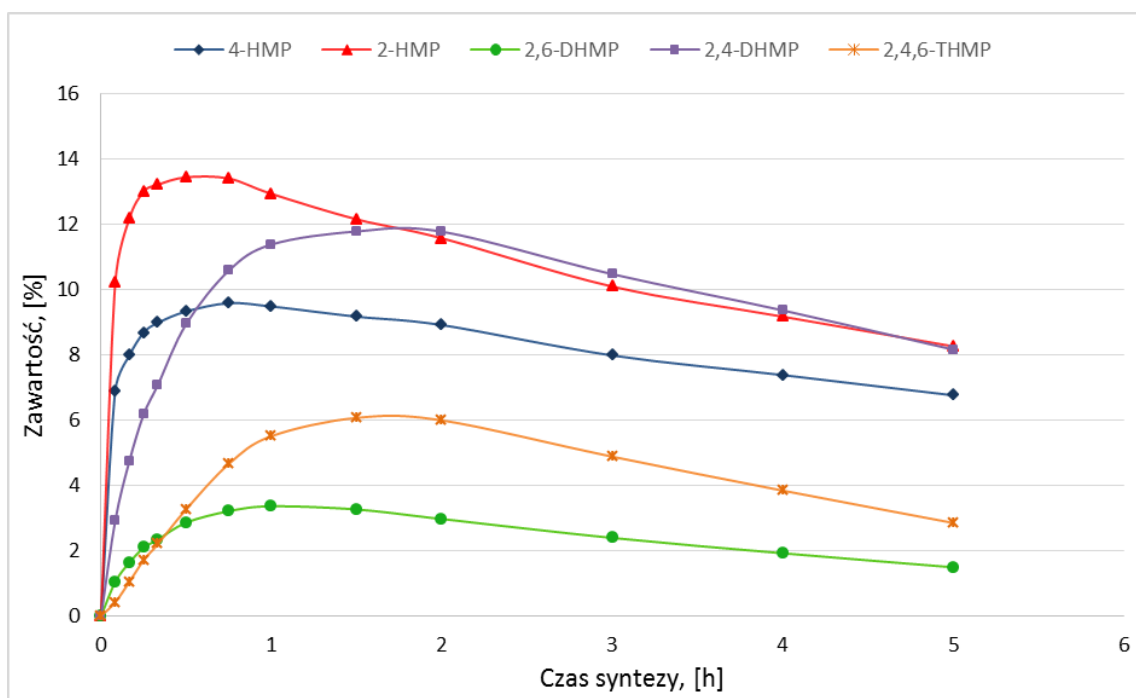
**Wykres 69** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 16 TEA + 1,3-PDA)

## DOŚWIADCZENIE NR 17 TEA + 1,6-HDA



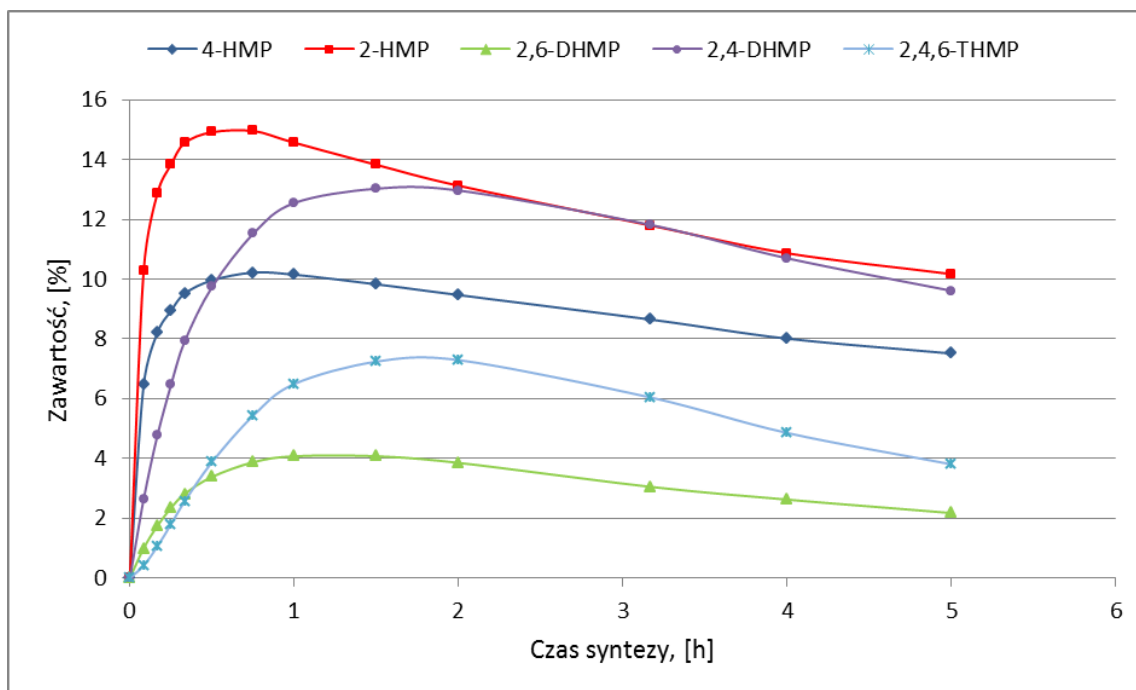
**Wykres 70** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 17 TEA + 1,6-HDA)

## DOŚWIADCZENIE NR 18 TEA + N,N'-DEEDA



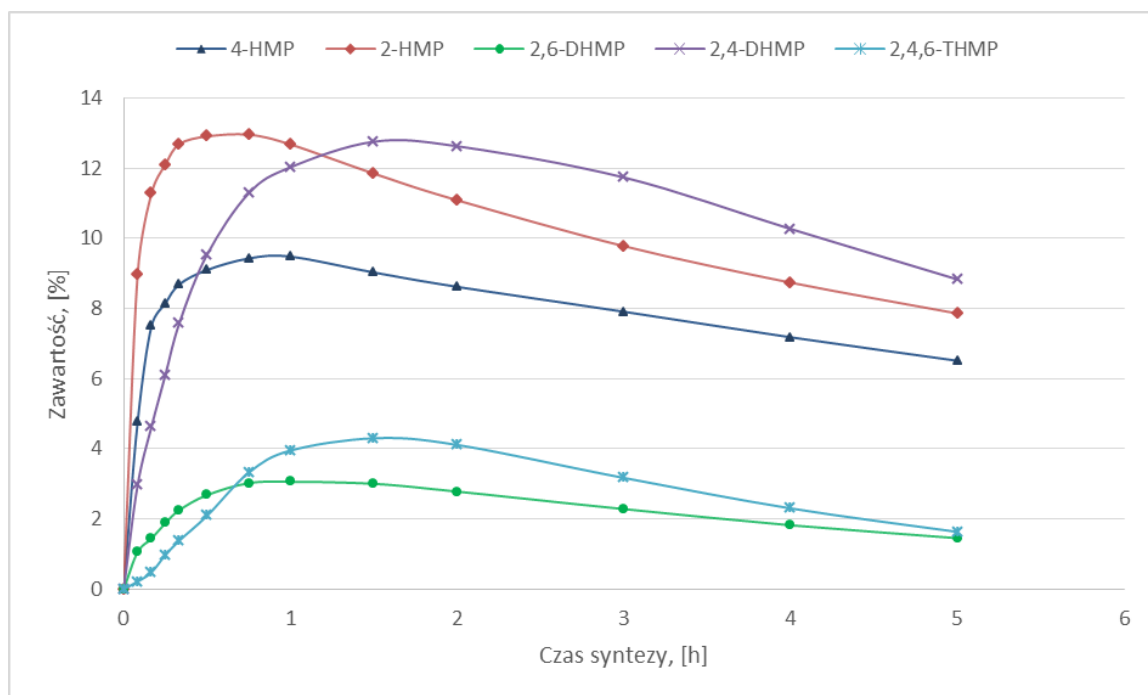
**Wykres 71** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 18 TEA + N,N'-DEEDA)

## DOŚWIADCZENIE NR 19 TEA + N,N-DEEDA



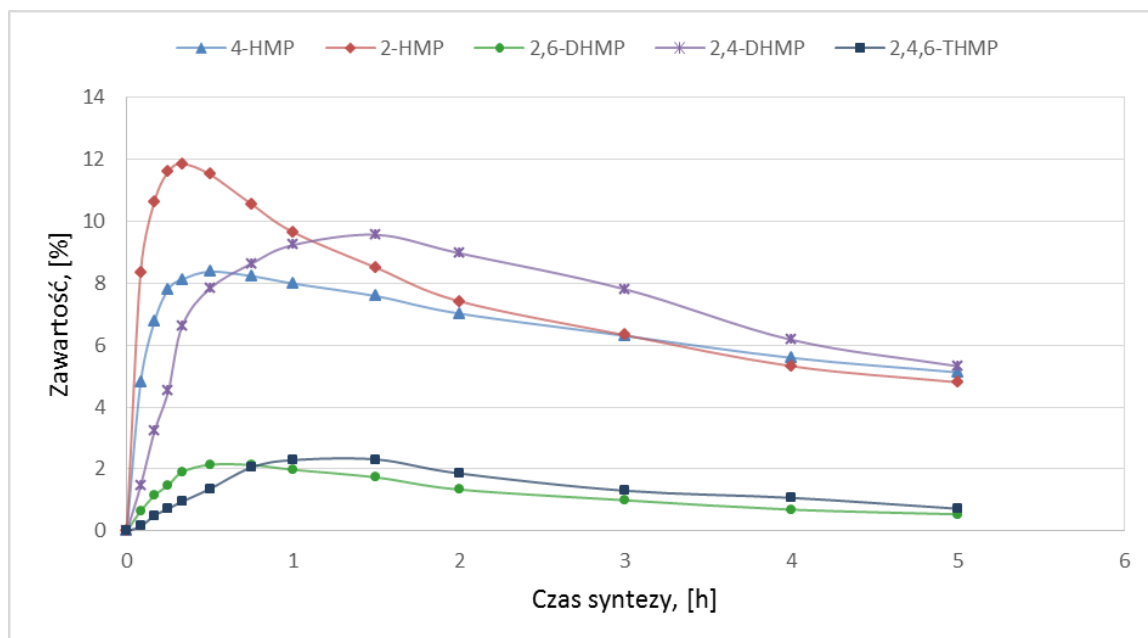
**Wykres 72** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 19 TEA + N,N-DEEDA)

## DOŚWIADCZENIE NR 20 TEA + 1,2-CHDA



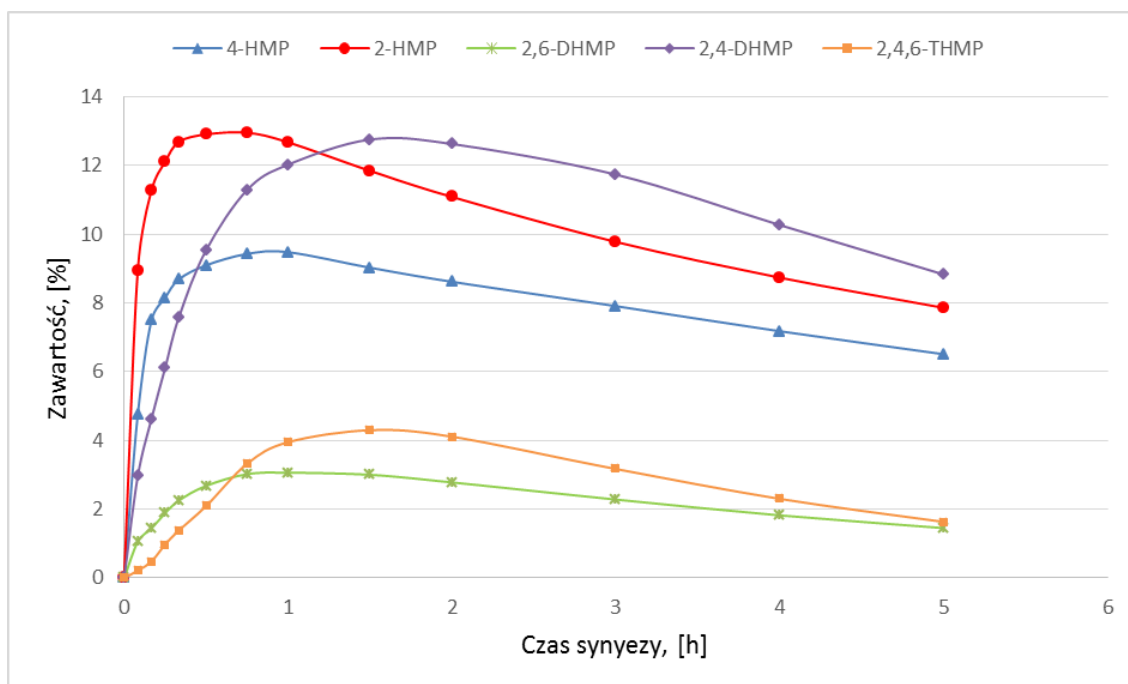
**Wykres 73** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 20 TEA + 1,2-CHDA)

## DOŚWIADCZENIE NR 21 TEA + DETA



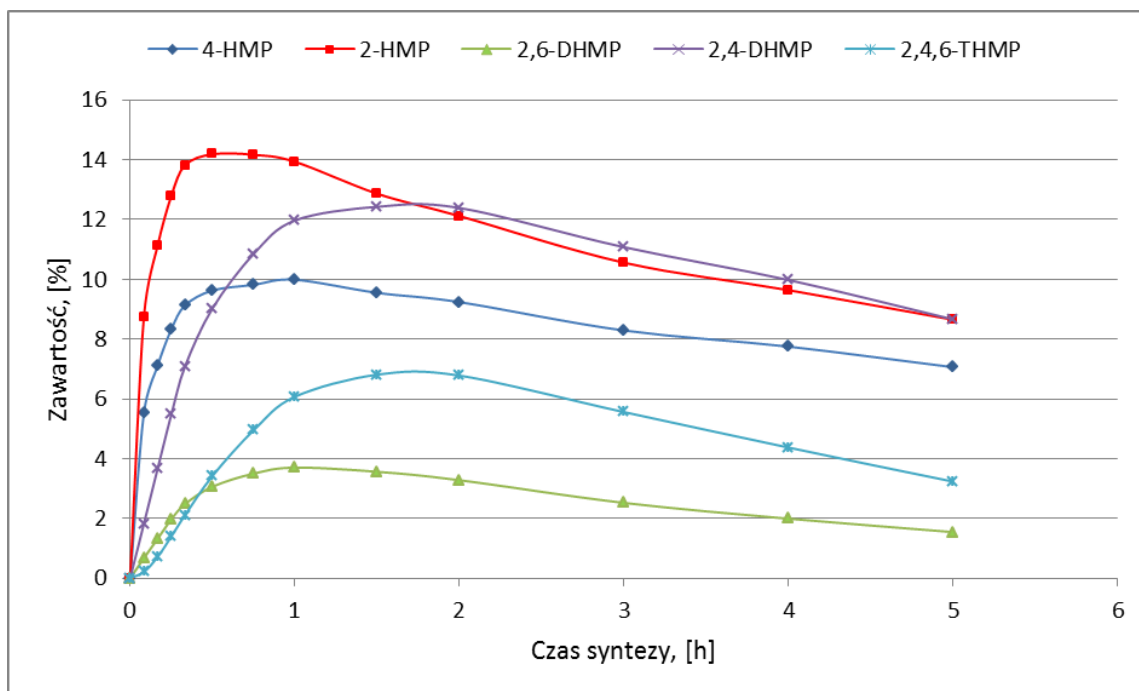
**Wykres 74** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 21 TEA + DETA)

## DOŚWIADCZENIE NR 22 TEA + DPTA



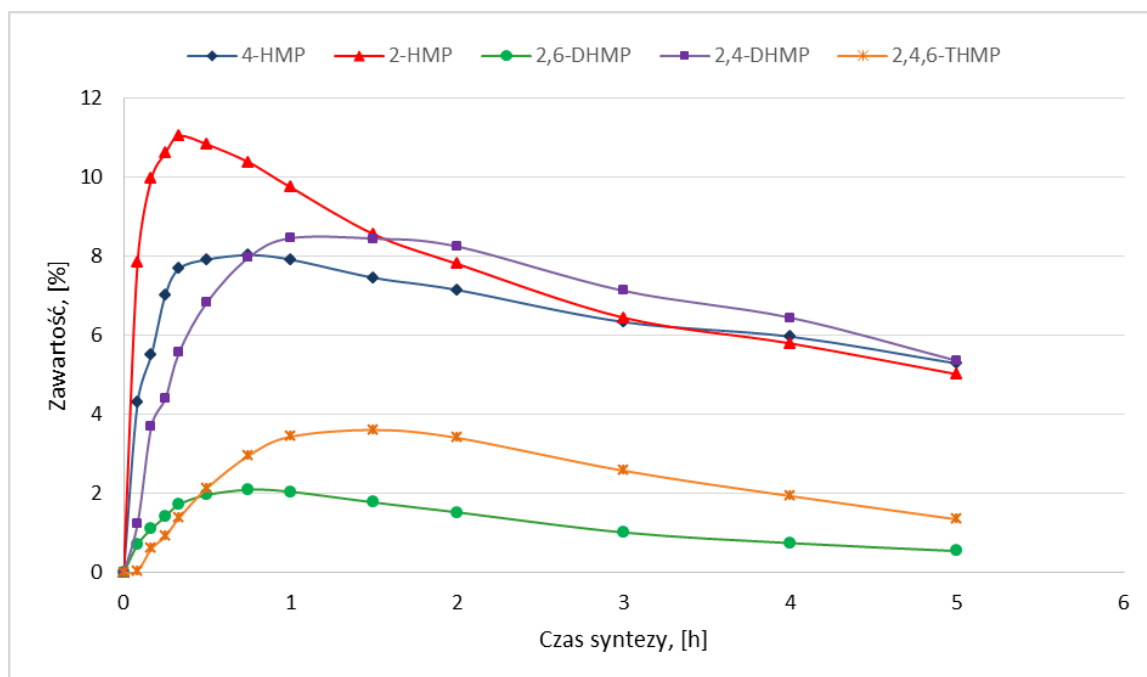
**Wykres 75** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 22 TEA + DPTA)

## DOŚWIADCZENIE NR 23 TEA + N,N-DMDPTA



**Wykres 76** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 23 TEA + N,N-DMDPTA)

## DOŚWIADCZENIE NR 24 TEA + TETA



**Wykres 77** Przebieg zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy (dośw. nr 24 TEA + TETA)

Analizując zmiany stężeń poszczególnych hydroksymetylofenoli w czasie syntez żywic rezolowych można zaobserwować różnice w ich przebiegu w zależności od zastosowanego katalizatora aminowego oraz układu katalitycznego (TEA + druga amina). W przypadku syntezy z udziałem najmniej aktywnego katalizatora tj. amoniaku stężenia 4-HMP, 2,4-DHMP, 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP wzrastają w całym czasie trwania syntezy. Stężenie 2-HMP zaczyna maleć dopiero po 4 godzinach syntezy. Świadczyć to może o wolnym przebiegu reakcji kondensacji i polikondensacji w syntezie z udziałem tego katalizatora, na co wskazuje również bardzo niska lepkość i niski stopień skondensowania (bardzo wysoka zawartość nieprzereagowanych substratów) produktu uzyskanego w jego obecności. Zastosowanie w syntezie katalizatora klasycznego tj. NaOH pozwoliło na uzyskanie najwyższych stężeń 2-HMP, 4-HMP, 2,4-DHMP, 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP odpowiednio po 30, 90, 60, 60 i 90 minucie syntezy. Najwyższa wartość stężenia 2-HMP wyniosła 15,89%, a 2,4-DHMP 12,71%. W przypadku syntezy biegnącej z udziałem podstawowego katalizatora aminowego tj. TEA stężenia 2-HMP i 4-HMP uzyskują swoje maksymalne wartości odpowiednio w 30 i 60 min syntezy. Z kolei stężenia 2,4-DHMP oraz 2,4,6-THMP swoje wartości maksymalne uzyskały po



120 minutach syntezy. Stężenie 2,6-DHMP w mieszaninie reakcyjnej było najniższe ze wszystkich analizowanych pochodnych hydroksymetylowych fenolu, maksymalną wartość stężenia tego składnika (4,35%) uzyskano po 90 minutach syntezy. W przypadku syntezy biegnącej w obecności 1,2-EDA najwyższe stężenie 2-HMP (5,05%) uzyskano po 45 minutach syntezy, a 4-HMP (3,13%) po 60 minutach. Po tych czasach stężenia obu tych składników stale malały. Dla 2,4-DHMP wartość maksymalną stężenia uzyskano po 120 minutach syntezy. Stężenia 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP w całym czasie trwania syntezy nie przekraczały 0,5%. Świadczyć to może o tym, iż powstające 4-HMP i 2-HMP szybko ulegały reakcjom kondensacji, co potwierdzać może również bardzo wysoka lepkość produktu uzyskanego po 3 godzinach syntezy. Podobne przebiegi krzywych zmian stężenia hydroksymetylofenoli obserwowano dla syntezy biegnącej z udziałem 1,3-DPA. Maksymalne stężenia 2-HMP i 4-HMP uzyskano odpowiednio po 90 i 120 minutach syntezy natomiast zawartość dihydroksymetylowych pochodnych fenolu wzrastała do 4 godziny syntezy. W przypadku tego katalizatora - podobnie jak w przypadku 1,2-EDA - zawartości 2,6-DHMP i 2,4,6-THMP kształtowały się na bardzo niskim poziomie (<0,5%). Może to świadczyć o faworyzowaniu przez ten katalizator reakcji kondensacji i polikondensacji. W czasie syntezy z udziałem 1,6-HDA maksymalne stężenia 2-HMP i 4-HMP obserwowano po 180 minutach, po tym czasie stężenia tych składników zaczynały powoli maleć. Zawartości 2,4-DHMP i 2,4,6-DTHMP wzrastały w całym czasie trwania syntezy, by w 300 minucie osiągnąć wartości maksymalne - odpowiednio 5,36% i 1,75%. Dla 2,6-DHMP maksymalną wartość stężenia osiągnięto w 240 minucie syntezy, przy czym maksymalne zawartości 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP nie przekroczyły 2%. Podczas syntezy z udziałem N,N'-DEEDA najwyższe stężenia 2-HMP, 4-HMP, 2,4-DHMP, 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP uzyskano odpowiednio po 45, 60, 120, 60 i 90 minutach. Maksymalne stężenie 2-HMP osiągnęło wartość 4,59%, natomiast maksymalne stężenia 2,6-DHMP i 2,4,6-THMP nie przekroczyły 0,4%. Katalizator ten, podobnie jak 1,2-EDA i 1,3-DPA, faworyzował reakcje kondensacji i polikondensacji. W przypadku zastosowania N,N-DEEDA najwyższe stężenie 2-HMP osiągnęło wartość 12,5% po 60 minutach syntezy, natomiast maksymalne stężenia 4-HMP, 2,4-DHMP, 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP uzyskano odpowiednio po 90, 180, 120 i 180 minutach syntezy. Ciekawą obserwacją jest fakt, iż stężenie 2,4-DHMP uzyskane po w 120 minucie syntezy przewyższyło

zawartość 4-HMP i pozostawało wyższe do końca trwania syntezy. Zastosowanie w syntezie 1,2-CHDA pozwoliło na uzyskanie maksymalnego stężenia 2-HMP i 4-HMP odpowiednio po 90 i 120 minucie, a w trakcie syntezy zanotowano bardzo mały spadek stężenia 4-HMP. Ponadto stężenia 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP nie przekroczyły 1%, przy czym stężenie 2,6-DHMP przewyższyło stężenie 2,4,6-THMP już w 90 minucie syntezy. W przypadku syntezy z udziałem DETA stężenia wszystkich analizowanych pochodnych hydroksymetylowych kształtowały się na bardzo niskim poziomie. Dla 2-HMP maksymalne stężenie osiągnęło wartość 1,88% po 30 min syntezy. Zawartości 2,6-DHMP, 2,4-DHMP oraz 2,4,6-THMP w całym okresie trwania syntezy nie przekroczyły 0,3%. Ze względu na bardzo wysoką lepkość i stopień skondensowania produktu synteza z udziałem tego katalizatora trwała zaledwie 112 minut. Świadczyć to może o tym, iż DETA faworyzuje reakcje kondensacji i polikondensacji. Podczas syntezy biegnącej z udziałem DPTA maksymalne stężenie 2-HMP (6,04%) zanotowano w 60 minucie syntezy i od tego momentu jego stężenie dość szybko spadało. W przypadku 4-HMP maksymalną zawartość tego składnika osiągnięto w 90 minucie syntezy, a w produkcie końcowym (300 min) jego zawartość była wyższa niż zawartość 2-HMP. Stężenie 2,4-DHMP wzrastało przez cały czas trwania syntezy, by ostatecznie osiągnąć wartość 3,15%. Zawartości 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP w całym okresie trwania syntezy kształtowały się na stosunkowo niskim poziomie, nieprzekraczającym 0,7%, by w 300 minucie syntezy osiągnąć odpowiednio 0,4% i 0,62%. Zastosowanie w syntezie katalizatora N,N-DMDPTA pozwoliło na uzyskanie maksymalnego stężenia 2-HMP, 4-HMP, 2,4-DHMP, 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP odpowiednio po 30, 30, 90, 45 i 60 minucie syntezy. Maksymalne stężenie 2-HMP nie przekroczyło 11%, a maksymalne stężenie 2,4-DHMP w 90 minucie syntezy wyniosło 10% i było wyższe niż stężenie 4-HMP. Najwyższe zawartości 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP kształtowały się na poziomie ok. 2%, a w 300 minucie syntezy osiągnęły wartości nieprzekraczające 0,7%. W przypadku syntezy z udziałem najbardziej aktywnego katalizatora tj. TETA uzyskano maksymalne stężenia 2-HMP i 4-HMP (<1,8%) już po 30 min syntezy. Maksymalne zawartości dihydroksymetylowych pochodnych fenolu kształtowały się na bardzo niskim poziomie, nieprzekraczającym 0,3% dla występującego w najwyższym stężeniu 2-HMP. Ciekawą obserwacją jest fakt, iż podczas syntezy z udziałem TETA nie zaobserwowano powstawania 2,4,6-THMP. Podczas syntezy

z udziałem tego katalizatora już w 90 minucie uzyskano produkt o lepkości i stopniu skondensowania uniemożliwiającym dalsze prowadzenie syntezy. Katalizator ten faworyzował reakcje kondensacji i polikondensacji w największym stopniu spośród badanych katalizatorów.

Stosując w syntezie katalizator bazowy TEA w ilości 0,035 mol/mol PhOH uzyskano bardzo podobne przebiegi zmian stężeń hydroksymetylofenoli, co w syntezie z udziałem tego katalizatora w ilości 0,03 mol/mol PhOH. Stężenia wszystkich hydroksymetylowych pochodnych w produkcie finalnym były nieznacznie niższe od tych uzyskanych podczas syntezy z TEA w ilości 0,03 mol/mol PhOH. Podczas syntezy z udziałem układu katalitycznego TEA + 1,2-EDA najwyższe stężenia 2-HMP, 4-HMP, 2,4-DHMP uzyskano odpowiednio po 30, 60, 90 minucie syntezy. Końcowe stężenia 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP osiągnęły wartości nieprzekraczające 3%. Bardzo zbliżone przebiegi zmian stężeń hydroksymetylofenoli w czasie syntezy zaobserwowano w przypadku układu katalitycznego TEA+1,3-PDA. Maksymalne stężenia 2-HMP, 4-HMP i 2,4-DHMP obserwowano odpowiednio po 30, 45 i 90 minucie syntezy, a końcowe stężenia 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP nie przekroczyły 2,5%. W przypadku zastosowania w syntezie mieszaniny katalizatorów składającej się z TEA + 1,6-HDA najwyższe stężenia 2-HMP, 4-HMP, 2,4-DHMP, 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP uzyskano odpowiednio po 45, 60, 90, 90 i 120 min jej trwania. Maksymalne stężenie 2-HMP osiągnęło wartość 14,64%. W czasie syntezy z udziałem układu katalitycznego TEA + N,N'-DEEDA najwyższe stężenia 2-HMP, 4-HMP, 2,4-DHMP, 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP uzyskano odpowiednio po 30, 45, 90, 60 i 90 min syntezy. Maksymalna zawartość 2-HMP wyniosła 13,4%. Dla syntezy biegnącej w obecności układu katalitycznego TEA + N,N-DEEDA najwyższe stężenia 2-HMP, 4-HMP, 2,4-DHMP, 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP uzyskano odpowiednio po 45, 45, 90, 60 i 120 minucie syntezy. Na stosunkowo wysokim poziomie kształtowało się maksymalne stężenie 2,4,6-THMP (7,29%), a w produkcie końcowym wyniosło ono 3,8%. Maksymalne stężenie 2-HMP osiągnęło wartość ok. 15%. Zastosowanie w syntezie układu złożonego z TEA i 1,2-CHDA pozwoliło na uzyskanie maksymalnych stężeń 2-HMP, 4-HMP, 2,4-DHMP, 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP odpowiednio po 45, 60, 90, 60 i 90 minucie syntezy. Maksymalne stężenie 2-HMP osiągnęło wartość 12,96%, a maksymalna zawartość 2,4-DHMP wyniosła aż 12,76%. W przypadku syntezy biegnącej z udziałem układu katalitycznego TEA + DETA

najwyższe stężenia 2-HMP, 4-HMP, 2,4-DHMP, 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP uzyskano odpowiednio po 20, 30, 90, 30 i 90 minucie jej trwania. Maksymalne stężenie 2-HMP osiągnęło wartość 11,9%, a końcowe stężenia 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP kształtowały się na bardzo niskim poziomie ( $<0,75\%$ ). W czasie syntezy prowadzonej w obecności układu katalitycznego TEA + DPTA najwyższe stężenia 2-HMP, 4-HMP, 2,4-DHMP, 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP uzyskano odpowiednio po 45, 60, 90, 60 i 90 minutach syntezy. Maksymalna zawartość 2-HMP osiągnęła wartość 12,96%, a 2,4-DHMP 12,76%. Stężenia końcowe 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP nie przekroczyły 2%. W syntezie z udziałem układu katalitycznego TEA + N,N-DMDPTA najwyższe stężenia 2-HMP, 4-HMP, 2,4-DHMP, 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP uzyskano odpowiednio po 30, 60, 90, 60 i 90 min syntezy. Maksymalne stężenie 2-HMP osiągnęło wartość 14,14%. Dla syntezy biegnącej w obecności układu katalitycznego zawierającego w swoim składzie najbardziej aktywny spośród badanych katalizatorów aminowych tj. TETA maksymalne stężenie 2-HMP wynoszące 11,04% uzyskano już po 20 minutach syntezy. Zawartości 2-HMP, 4-HMP oraz 2,4-DHMP w produkcie końcowym kształtowały się na poziomie ok. 5%, a zawartości 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP wyniosły odpowiednio 0,55% oraz 1,35%.

## 6 CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

W rozdziale tym przedstawiono wykaz stosowanych odczynników, metodykę prowadzenia syntez żywic rezolowych oraz metody stosowane do analizy składu jak również procedury i normy stosowane do oceny właściwości uzyskanych produktów.

### 6.1 WYKAZ STOSOWANYCH ODCZYNNIKÓW

W niniejszej pracy zostały wykorzystane odczynniki następujących firm: Sigma Aldrich, Avantor (POCH), Chempur, LERG S.A.

- ODCZYNNIKI OGÓLNE:

Fenol, formalina (47% roztwór wodny), wodorotlenek sodu (50% roztwór wodny), kwas solny

- ROZPUSZCZALNIKI:

izopropanol, metanol

- ODCZYNNIKI SPECJALISTYCZNE I KATALIZATORY:

Chlorowodorek hydroksyloaminy, 2,4-dinitrofenylohydrazyna, 4-etylorezorcyna, 2-hydroksymetylofenol, 4-hydroksymetylofenol, amoniak (25% roztwór wodny), wodorotlenek sodu (50% roztwór wodny), heksyloamina, trietyloamina, 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-heksanodiamina, N,N'-dietyloetylenodiamina, N,N-dietyloetylenodiamina, N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina, N,N-dimetylo-1,3-propanodiamina, N,N-dietylo-1,3-propanodiamina, 1,2-cykloheksanodiamina, 1,2-fenylenodiamina, dietylenotriamina, dipropylenotriamina, N,N-dimetylodipropylenotriamina, trietylenotetraamina.

### 6.2 METODYKA PROWADZENIA SYNTEZ

Syntezy żywic rezolowych prowadzono w umieszczonej w łaźni wodnej czteroszylnej kolbie szklanej o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w termoparę, chłodnicę zwrotną oraz mieszadło z możliwością ścisłej kontroli prędkości i cyfrowym odczytem ilości obrotów na minutę. Syntezy prowadzono wg następującego schematu: fenol oraz formaldehyd (47% roztwór wodny) wprowadzano do kolby w ilościach wynikających z przyjętego stosunku molowego  $\text{PhOH} : \text{CH}_2\text{O} = 1,0 : 1,15$ , włączano mieszadło (450 obrotów/minutę), zawartość

kolby ogrzewano do ok. 50°C i wówczas wprowadzono katalizator bądź układ katalityczny.

Ilość katalizatora wynosiła, w przypadku:

- syntez wstępnych – 0,045 lub 0,01 mol/mol PhOH
- syntez prowadzonych wg matematycznego planu doświadczeń – ilość katalizatora wynikająca z planu (0,03, 0,045 lub 0,06) mol/mol PhOH
- syntez z udziałem katalizatorów klasycznych i aminowych – 0,03 mol/mol PhOH
- syntez z udziałem układów katalitycznych – katalizator bazowy TEA 0,03 mol/mol PhOH, kokatalizator aminowy 0,005 mol/mol PhOH

Zawartość kolby ogrzewano do założonej temperatury, w przypadku:

- syntez wstępnych temp. = 80°C,
- syntez prowadzonych wg matematycznego planu doświadczeń – temperatura wynikająca z planu (70, 75 lub 80)°C,
- syntez z udziałem katalizatorów klasycznych, aminowych i układów katalitycznych oraz w przypadku badań kinetycznych temp. = 75°C.

Od momentu uzyskania założonej temperatury proces kontynuowano przez 5 godzin. W przypadku najbardziej aktywnych katalizatorów, gdy wysoki stopień kondensacji i bardzo wysoka lepkość produktu uniemożliwiały dalsze prowadzenie syntezy – wówczas czas ten skracano. Po upływie założonego czasu produkt ochładzano do temperatury ok. 20°C i analizowano pod kątem właściwości i zawartości formaldehydu, fenolu i jego pochodnych hydroksymetylowych.

W toku badań kinetycznych ściśle kontrolowano szybkość mieszania – wynosiła ona każdorazowo 450 obrotów/minutę. W czasie syntez, w ściśle określonych odstępach czasowych, z mieszaniny reakcyjnej pobierano próbki. Każda z pobranych próbek była natychmiast zamrażana w mieszaninie oziębiającej (suchy lód : metanol o temperaturze ok. -60°C), przez co skutecznie spowalniano zachodzące reakcje chemiczne, aż do momentu ich analizy. Po zakończeniu każdej z syntez, próbki analizowano oznaczając w nich zawartość nieprzereagowanego fenolu i hydroksymetylofenoli oraz formaldehydu. Uzyskane wyniki posłużyły później do

wyznaczenia stałych szybkości reakcji oraz zależności funkcyjnych zmian stężeń substratów w czasie syntezy.

### 6.3 TECHNIKI I METODY ANALITYCZNE

Aparatura analityczna stosowana do jakościowej i ilościowej oceny składu chemicznego otrzymanych produktów to HPLC z detekcją UV/VIS-DAD oraz MS – identyfikacja di- i trihydroksymetylofenoli oraz oznaczanie zawartości fenolu i jego hydroksymetylowych pochodnych oraz zawartości formaldehydu w przypadku, gdy jego zawartość była niższa niż 0,5%. Zawartość nieprzereagowanego formaldehydu, w przypadku jego stężeń >0,5%, oznaczano metodą miareczkową z chlorowodorkiem hydroksyloaminy zgodnie z normą PN-EN ISO 11402:2006. Do oceny właściwości otrzymanych żywic stosowana była następująca aparatura i normy:

- wiskozymetr Brookfielda (PN-ISO 2555:2011) – oznaczanie lepkości
- Geltester (PN-EN ISO 8987:2007) – oznaczanie czasu żelowania
- wagosuszarka (PN-EN ISO 3251:2004) – oznaczanie zawartości substancji nielotnych

W każdym przypadku wynik oznaczenia stanowił średnią arytmetyczną dwóch pomiarów.

Uproszczony opis motodyk pomiarów opartych na w/w normach zamieszczono poniżej.

#### 6.3.1 OZNACZANIE ZAWARTOŚCI CZĘŚCI NIELOTNYCH

Do naczynka odważyć (2 ÷ 3) g żywicy z niepewnością nie większą niż 0,0001g. Naczynko wstawić do suszarki z wymuszonym obiegiem powietrza i przetrzymać je w temperaturze 135°C przez 1 godz. Następnie wstawić naczynko do eksykatora i po wystudzeniu zważyć. Zawartość części nielotnych obliczano ze wzoru:

$$S(\%) = \frac{B}{A} \cdot 100\%$$

gdzie:

- A* - waga żywicy przed wysuszeniem, g,  
*B* - waga żywicy po wysuszeniu, g.

### 6.3.2 OZNACZANIE CZASU ŻELOWANIA

Czas żelowania oznaczano w temperaturze 150°C zgodnie z procedurą zawartą w normie PN-EN ISO 8987:2007.

### 6.3.3 OZNACZENIE LEPKOŚCI

Lepkość otrzymanych produktów oznaczano w temperaturze 20°C, metodą Brookfield'a, zgodnie z normą PN-ISO 2555:2011.

### 6.3.4 OZNACZANIE ZAWARTOŚCI FORMALDEHYDU

Zawartość nieprzereagowanego formaldehydu w otrzymanych produktach oznaczano dwoma metodami w zależności od jego stężenia. Do oznaczania wysokich jego stężeń (>0,5%) stosowana była metoda miareczkowa zgodna z normą PN-EN ISO 11402:2006. Natomiast do niskich jego stężeń tj. <0,5% stosowano metodę HPLC z odczynnikiem derywatyzującym tj. 2,4-dinitrofenylohydrazyną (2,4-DNPH).

#### 6.3.4.1 METODA MIARECZKOWA

Zawartość wolnego formaldehydu metodą miareczkową z chlorowodorkiem hydroksyloaminy, oznaczano w sposób następujący:

Odczynniki i roztwory:

-	<i>roztwór wodny NaOH (mianowany)</i>	-	<i>0,5 N,</i>
-	<i>kwasy solne</i>	-	<i>0,2 N,</i>
-	<i>roztwór wodny chlorowodoru hydroksyloaminy</i>	-	<i>10%,</i>
-	<i>roztwór wodny alkoholu izopropylowego</i>	-	<i>1:3 (v/v).</i>

Do zlewki o poj. 250 cm<sup>3</sup> odważyć ok. 2 g próbki żywicy, z niepewnością nie większą niż 0,0001 g i dodać 100 cm<sup>3</sup> wodnego r-ru izopropanolu (1:3). Uruchomić mieszadło magnetyczne i zanurzyć elektrodę pH-metru w roztworze żywicy. Następnie dozować roztwór kwasu solnego do uzyskania pH=3,00±0,02. Dodać 20 ml r-ru chlorowodoru hydroksyloaminy i po upływie 10 minut niezwłocznie miareczkować mieszaninę r-rem NaOH do momentu uzyskania uprzednio ustawionego pH=3,00±0,02. Stężenie formaldehydu obliczano według wzoru:

$$F(\%) = \frac{V \cdot N \cdot 0,03 \cdot f}{g} \cdot 100\%$$



gdzie:

$V$	-	<i>ilość 0,5N r-ru NaOH, ml</i>
$N$	-	<i>normalność roztworu NaOH</i>
$f$	-	<i>faktor stężenia r-ru NaOH</i>
$g$	-	<i>naważka żywicy, g</i>

#### 6.3.4.2 METODA HPLC

Do oznaczania niskich stężeń formaldehydu tj. <0,5% w żywicach stosowano, po uprzedniej modyfikacji, znaną z literatury metodę identyfikacji związków karbonylowych z zastosowaniem odczynnika derywatyzującego tj. 2,4-dinitro-fenylhydrazyny (2,4-DNHP) [177-179]. Metoda ta oparta jest na reakcji związku karbonylowego z 2,4-DNHP prowadzącej to otrzymania pochodnych hydrazonowych.

Dostosowanie wyżej opisanej metody do metody HPLC polegało na wykonaniu prób rozdziału uzyskanej pochodnej hydrazonowej formaldehydu od 2,4-DNHP na kolumnie do fazy odwróconej Hypersil Gold C18 5  $\mu$ m oraz doborze warunków rozdziału (testowano warunki izokratyczne i gradientowe z zastosowaniem takich rozpuszczalników jak woda, acetonitryl, tetrahydrofuran i alkohol metylowy). Następnie wykonano roztwory wzorcowe formaldehydu o zróżnicowanym stężeniu i określono ilość 2,4-DNHP oraz czas niezbędny do całkowitego przereagowania formaldehydu w badanym zakresie stężeń. W tym celu wykonano pomiary po 1, 2 i 6 godzinach - uzyskano te same rezultaty, co świadczy, że czas 1 godziny i przyjęta ilość 2,4-DNHP okazały się być wystarczające do całkowitego przereagowania formaldehydu. W trakcie pomiarów określono także warunki wykonania widm tzn. dobrano optymalną długość fali. Określenie tego parametru pozwoliło na uniknięcie sytuacji, w której piki dosyć bogatego widma żywicy rezolowej nakładałyby się z pikiem pochodnej hydrazonowej formaldehydu. Po określeniu warunków pomiaru wykonano krzywe wzorcowe w zakresie stężeń formaldehydu od 0% do 1,0%.

##### 6.3.4.2.1 WYKONANIE KRZYWYCH WZORCOWYCH

Z uwagi na przeznaczenie opracowanej metodyki do oznaczania głównie niskich stężeń formaldehydu, krzywą wzorcową sporządzono w takim zakresie, aby możliwe było wykonanie naważek żywicy w dostępnym zakresie objętości kolb

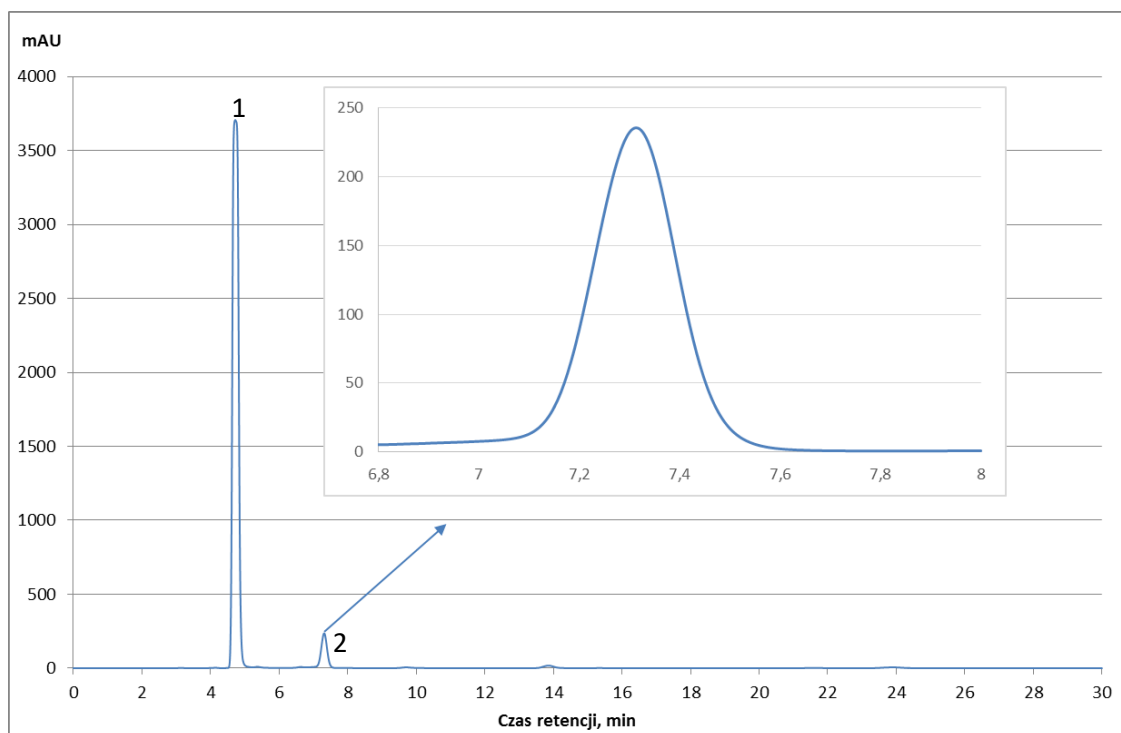
miarowych, z uwzględnieniem jak najniższego zużycia rozpuszczalników. Przyjęto, że maksymalna objętość kolby miarowej nie powinna być większa niż 50 ml.

W pierwszym kroku wykonano jak najdokładniejszy pomiar stężenia formaldehydu w roztworze wodnym. Roztwór wodny formaldehydu pochodził z firmy LERG S.A. i zgodnie z tam wykonanym oznaczeniem zawierał on 44,6% formaldehydu. Wykonano ponownie oznaczenia (8 pomiarów) stężenia formaldehydu metodą siarczynową zgodnie z obowiązującą normą PN-EN ISO 11402:2006. Uzyskano następujące wyniki 46,73%, 46,77%, 46,85%, 46,83%, 46,72%, 46,85%, 46,77%, 46,88%, co dało wartość średnią 46,80% i odchylenie standardowe  $\sigma = 0,0602$ . Do dalszych prac przyjęto stężenie formaldehydu 46,8%.

Dysponując takim roztworem formaldehydu przygotowano roztwory robocze w następujący sposób: do kolby miarowej o pojemności 1000 ml odważono 0,3105 g formaliny o zawartości 46,8% formaldehydu i uzupełniono wodą destylowaną do kreski. Następnie z tak przygotowanego roztworu pobrano 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 i 8 ml i umieszczano w kolbie miarowej o pojemności 50 cm<sup>3</sup>. Rozcieńczenie przeprowadzono w ten sposób, że po dodaniu ok. 2/3 wody do roztworów dodawano 1 ml roztworu 2,4-DNHP o stężeniu 4% i wówczas dopiero uzupełniano wodą destylowaną do kreski. Czas reakcji formaldehydu z 2,4-DNHP określono na 1h i po upływie tego czasu próbki przelewano do fiolek i analizowano w następujących warunkach:

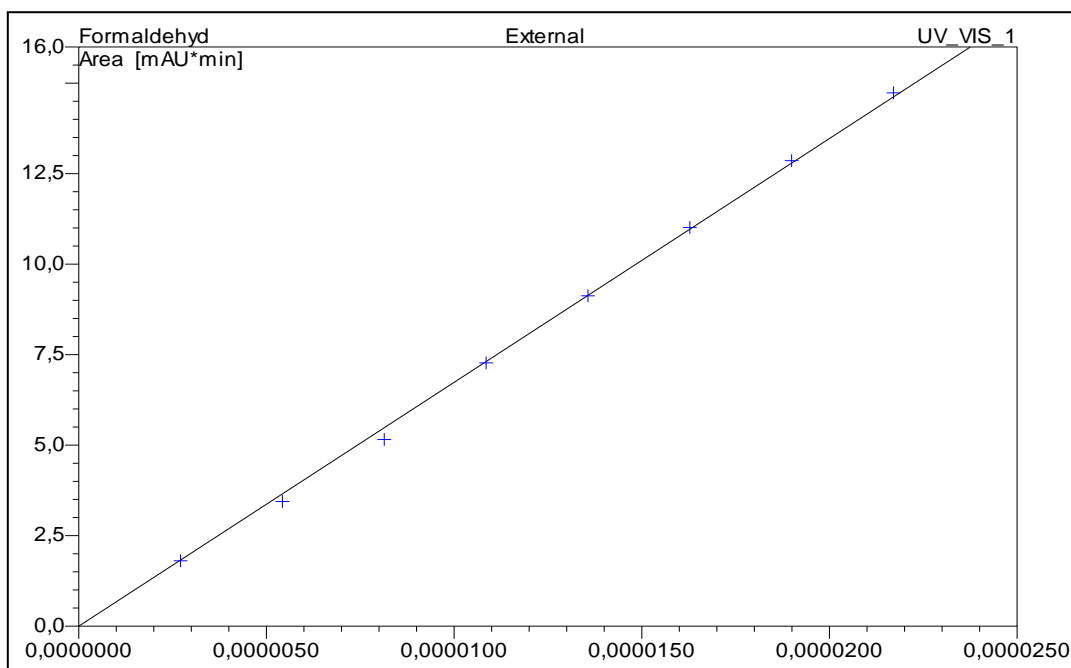
<i>Kolumna</i>	-	<i>Hypersil Gold C18 5 <math>\mu</math>m</i>
<i>Temperatura</i>	-	<i>35°C</i>
<i>Długość fali</i>	-	<i>360 nm</i>
<i>Eluent</i>	-	<i>woda : metanol (40 : 60 v/v)</i>
<i>Szybkość przepływu eluentu</i>	-	<i>1 ml/min</i>
<i>Czas analizy</i>	-	<i>30 min</i>

Uzyskany chromatogram przedstawiono na rys. 21



**Rys. 21** Chromatogram przedstawiający rozdział pochodnej hydrazonowej formaldehydu (1 - 2,4-dinitrofenylohydrazyna, 2 - pochodna hydrazonowa formaldehydu)

Po wykonaniu wszystkich pomiarów uzyskano krzywą wzorcową, którą przedstawiono na rysunku nr 22.



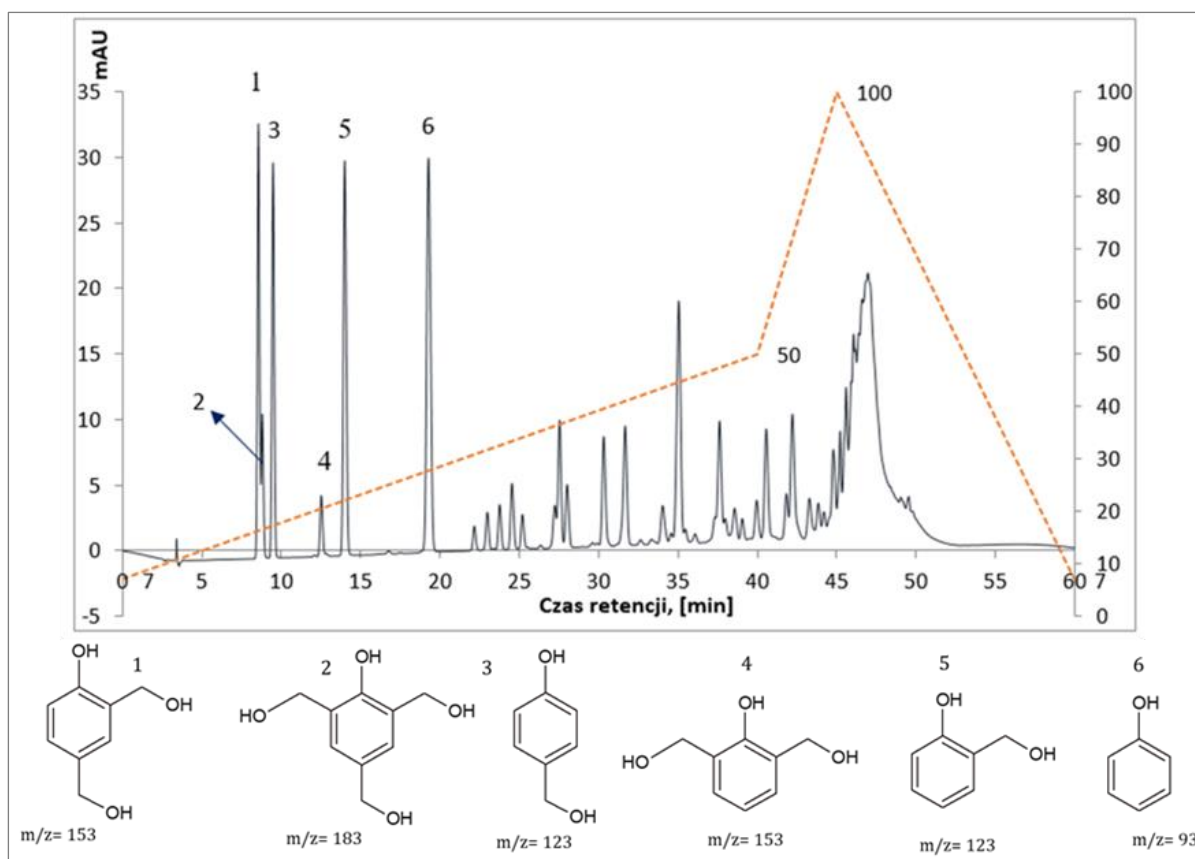
**Rys. 22** Krzywa wzorcową dla formaldehydu.

W celu potwierdzenia prawidłowego doboru metody wykonano jej walidację w zakresie określenia precyzji, liniowości, dokładności, granicy wykrywalności i granicy oznaczalności. Precyzję metody określono poprzez wartość względnego odchylenia standardowego (RSD) – otrzymano wartości w granicach od 0,8% do 1,9%. Liniowość metody w zakresie stężeń formaldehydu od 100 ppm do 2000 ppm określono wyznaczając wartość współczynnika determinacji  $R^2$  pomiędzy polami powierzchni pików na chromatogramach roztworów wzorcowych a stężeniami tych roztworów – otrzymano wartość  $R^2 = 99,88\%$ . Dokładność metody określono na podstawie wyznaczenia stopnia odzysku formaldehydu z próby wzbogaconej znaną jego ilością – przypadku badania próbek o dużej zawartości formaldehydu (rzędu 4000 ppm) otrzymano odzysk 98,0% poziomu zawartości formaldehydu oraz 96,0%, 101,0% i 98,0% w przypadku badania próbek o niższej zawartości formaldehydu (rzędu 100 ppm).

#### 6.3.5 IDENTYFIKACJA HYDROKSYMETYLOFENOLI METODĄ HPLC/MS

Identyfikację hydroksymetylowych pochodnych fenolu, głównie 2,4-DHMP, 2,6-DHMP oraz 2,4,6-THMP przeprowadzono za pomocą HPLC/MS. Stosowano do tego celu chromatograf cieczowy z Dionex Ultimate 3000 z detekcją MS umożliwiającą jonizację próbek metodą elektrorozpylania (ESI), jonizację chemiczną pod ciśnieniem atmosferycznym (APCI) oraz fotojonizację dzięki przystawce APPI do głowicy APCI. Zastosowanie pułapki jonowej jako analizatora umożliwiała wysoką czułość w pełnym zakresie widm masowych od 15 do 4000 Da.

Warunki analizy przedstawiono w następnym punkcie. Chromatogram żywicy rezolowej wraz ze strukturami zidentyfikowanych związków przedstawiono na rys. 23.



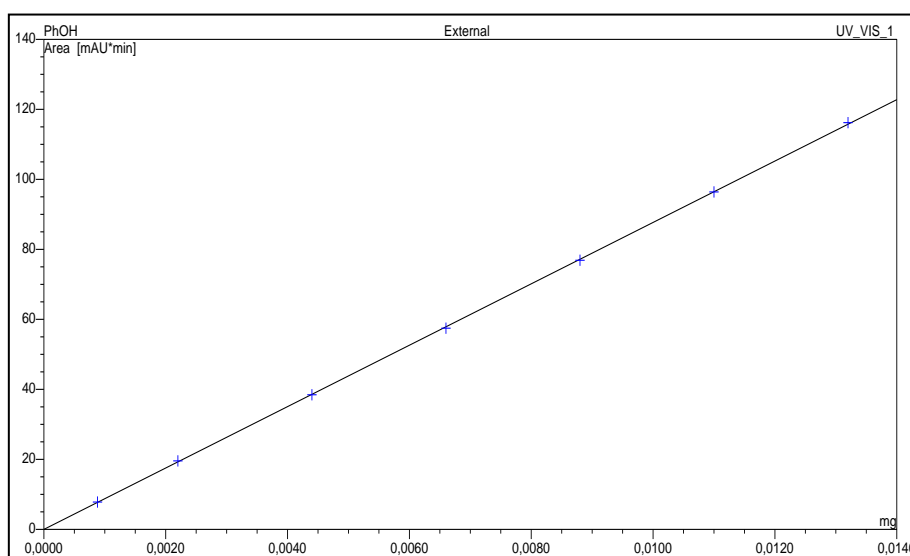
**Rys. 23** Chromatogram żywicy rezolowej wraz ze strukturami zidentyfikowanych związków

### 6.3.6 OZNACZANIE ZAWARTOŚCI FENOLU ORAZ HYDROKSYMETYLOFENOLI METODĄ HPLC

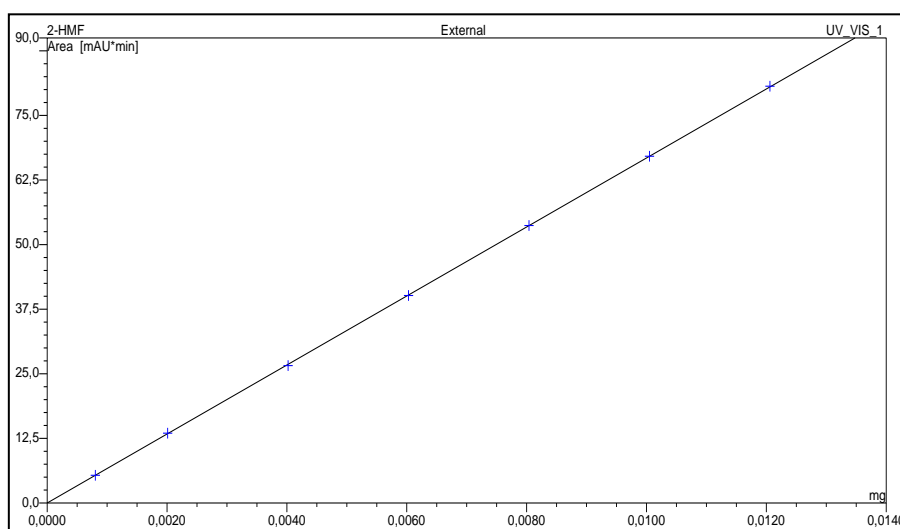
Oznaczenie zawartości wolnego fenolu i jego hydroksymetylowych pochodnych wykonywano metodą HPLC (wysokosprawnej chromatografii cieczowej) z zastosowaniem chromatografu Dionex Ultimate 3000 Warunki analiz były następujące:

Kolumna	-	Hypersil Gold RP-18,
Wymiary kolumny	-	250 mm x 4,6 mm
Eluent	-	woda, metanol (gradient)
Prędkość przepływu	-	1,0 ml/min
Temperatura	-	35°C
Czas pomiaru	-	60 min
Długość fali detektora	-	280 nm
Szerokość pasma monochromatora	-	2 nm

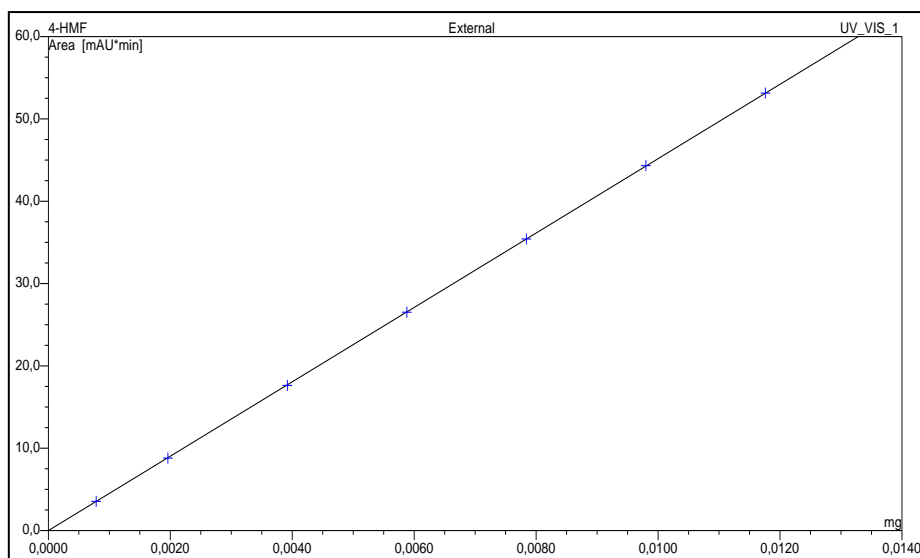
Oznaczenia stężenia wolnego fenolu oraz 2-HMP i 4-HMP wykonano metodą HPLC z zastosowaniem krzywej wzorcowej. Do wykonania pomiarów niezbędnych do wykreślenia krzywej kalibracyjnej sporządzono w kolbce miarowej o poj. 50 cm<sup>3</sup> metanолоwy roztwór fenolu i hydroksymetylofenoli zawierający 22,9 mg fenolu, 8,4 mg 4-HMP i 9,0 mg 2-HMP po czym wprowadzano odpowiednie ilości powyższego roztworu na kolumnę. Pomiarы zawartości fenolu oraz 2- i 4-HMP w żywicach wykonywano po programowej integracji i wykreśleniu krzywej wzorcowej. Typ krzywej wybrano opierając się na wartościach (minimalnych) przedziałów ufności dla średniej (tzw. pure error). Znalezione zależność była zależnością linową ze średnim (dla wszystkich wzorców) współczynnikiem determinacji  $R^2 = 99,94\%$ . Uzyskane dla poszczególnych składników krzywe wzorcowe przedstawiono na rysunkach nr 24÷26.



**Rys. 24** Krzywa wzorcowa dla PhOH



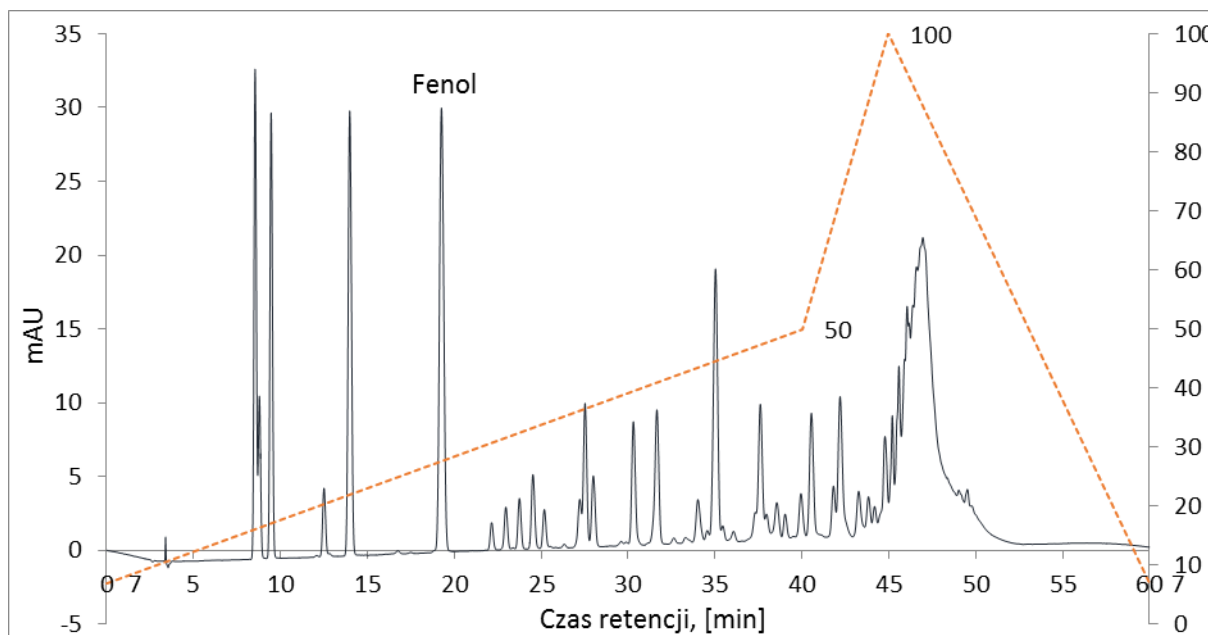
**Rys. 25** Krzywa wzorcowa dla 2-HMP



**Rys. 26** Krzywa wzorcowa dla 4-HMP

Po wykreśleniu krzywej kalibracyjnej na kolumnę wprowadzano przygotowane metanole roztwory żywicy. Roztwory te przygotowywano w kolbkach miarowych o poj. 5 cm<sup>3</sup> poprzez rozpuszczenie ok. 20 mg żywicy i uzupełnienie metanolem do kreski. Zawartość pozostałych składników tj. di- i trihydroksymetylowych pochodnych fenolu oznaczano metodą wzorca wewnętrznego, z zastosowaniem 4-etylorezorcyny, według procedury zawartej w oprogramowaniu CHROMELEON.

Poniżej przedstawiono przykładowy chromatogram żywicy rezolowej rys. 27



**Rys. 27** Przykładowy chromatogram żywicy rezolowej

## 7 PODSUMOWANIE

Niniejsza praca stanowi studium nad syntezą żywic fenolowo-formaldehadowych w reakcjach pomiędzy fenolem a formaldehydem, katalizowanych przez katalizatory aminowe i dwuskładnikowe układy katalityczne. Te drugie, tzn. dwuskładnikowe, aminowe układy katalityczne złożone z katalizatora bazowego (bazowej aminy tj. trietyloaminy) oraz kokatalizatora (także aminy) to ważny element nowości zrealizowanych badań. Praca miała dwa główne cele badawcze. Po pierwsze ustalenie wpływu różnych czynników, w tym rodzaju katalizatorów na wynik reakcji (w szczególności na szybkość procesu oraz skład i właściwości otrzymanych żywic). Po drugie opracowanie warunków syntezy, w tym przede wszystkim znalezienie odpowiedniego układu katalitycznego, w których możliwe będzie wytwarzania żywic o oczekiwanych właściwościach. Wyżej wspomniane, dwa główne cele niniejszej dysertacji zostały osiągnięte a uzyskane wyniki można podsumować jak to przedstawiono poniżej.

1. Na podstawie wyników uzyskanych w toku badań wstępnych wytypowano podstawowy katalizator aminowy tj. trietyloaminę (TEA) – ze względu na niską zawartość formaldehydu i odpowiednie właściwości aplikacyjne produktu uzyskanego w syntezie z jego udziałem. Określono również zakresy zmienności parametrów syntez tj. ilości katalizatora: (0,03-0,06) mol/mol PhOH oraz temperatury syntez (70-80)°C do kolejnego etapu badań.
2. Wyniki uzyskane w toku syntez prowadzonych według matematycznego planu doświadczeń  $3^2$  pozwoliły na określenie wpływu ilości katalizatora aminowego TEA (0,03-0,06) mol/mol PhOH oraz temperatury syntezy (70-80)°C na skład chemiczny uzyskiwanych produktów, w szczególności na zawartość w produktach końcowych nieprzereagowanego formaldehydu i fenolu oraz jego hydroksymetylowych pochodnych jak również na ich właściwości aplikacyjne (lepkość, czas żelowania zawartość części nietlotnych). Uzyskano równania matematyczne opisujące zależności poszczególnych funkcji odpowiedzi od parametrów syntezy. Określono również istotność wpływu (w badanym zakresie zmienności) analizowanych parametrów na funkcje odpowiedzi. Na podstawie uzyskanych wyników, mając na uwadze szczególnie właściwości fizykochemiczne



uzyskiwanych produktów, wytypowano warunki prowadzenia syntez (temperatura 75°C i ilość katalizatora 0,03 mol/mol PhOH) do kolejnego etapu badań.

3. Przeprowadzono serię syntez żywic rezolowych z udziałem dotychczas niestosowanych katalizatorów aminowych (za wyjątkiem TEA) tj. 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,6-heksanodiamina, 1,2-cykloheksanodiamina, N,N-dietyloetylenodiamina, N,N'-dietyloetylenodiamina, dipropylenotriamina, N,N-dimetylodipropylenotriamina czy trietylenotetraamina. Określono skład chemiczny tj. zawartość formaldehydu, fenolu i jego hydroksymetylowych pochodnych oraz właściwości fizykochemiczne i aplikacyjne uzyskiwanych produktów. Żywice otrzymane w obecności katalizatorów aminowych tj. 1,2-etanodiamina, N,N'-dietyloetylenodiamina, dietylenotriamina, trietylenotetraamina charakteryzowały się bardzo niską sumaryczną zawartością fenolu i jego hydroksymetylowych pochodnych ( $\Sigma(\text{PhHMP}) < 20\%$ ), jednakże zawartość nieprzereagowanego formaldehydu pozostawała na zbyt wysokim poziomie ( $> 0,5\%$ ). Ponadto lepkość produktów otrzymanych w obecności tych katalizatorów była bardzo wysoka, co uniemożliwiało ich ewentualne późniejsze zastosowanie przemysłowe. W przypadku syntez prowadzonych z udziałem N,N-dimetylodipropylenotriaminy oraz dipropylenotriaminy otrzymane produkty charakteryzowały się jednocześnie stosunkowo niską zawartością formaldehydu tj.  $< 0,5\%$  oraz niską sumaryczną zawartością fenolu i hydroksymetylofenoli ( $\Sigma(\text{PhHMP}) < 30\%$ ), jednakże ze względu na wysoką lepkość nie spełniały one wymagań aplikacyjnych. W przypadku produktów otrzymanych z udziałem pozostałych katalizatorów aminowych sumaryczna zawartość fenolu i hydroksymetylofenoli znacznie przewyższała 30%, a w niektórych przypadkach wynosiła nawet powyżej 50%. W przyjętych warunkach i przy zastosowaniu wyłącznie jednego spośród badanych katalizatorów aminowych, nie było możliwe uzyskanie produktu spełniającego wymagania aplikacyjne i charakteryzującego się jednocześnie niską zawartością formaldehydu ( $< 0,1\%$ ), fenolu ( $< 10\%$ ) i hydroksymetylofenoli ( $< 20\%$ ).

4. W kolejnym etapie badań przeprowadzono serię syntez żywic fenolowo-formaldehydowych z udziałem dotychczas niestosowanych, dwuskładnikowych układów katalitycznych tj. TEA + kokatalizator będący inną aminą w ilości (0,03 mol + 0,005 mol)/mol PhOH. Określono skład chemiczny tj. zawartość formaldehydu, fenolu i jego hydroksymetylowych pochodnych oraz właściwości fizykochemiczne i aplikacyjne uzyskiwanych produktów. Żywice uzyskane w obecności dotychczas niestosowanych, zaproponowanych w niniejszej pracy układów katalitycznych, w każdym przypadku charakteryzowały się niższą zawartością nieprzereagowanego formaldehydu w stosunku do produktów otrzymanych z udziałem wyłącznie tych katalizatorów aminowych w ilości 0,03 mol/mol PhOH. W przypadku najbardziej aktywnych katalizatorów z poprzedniego etapu badań tj. trietylenotetraaminy i dietylenotriaminy, zastosowanie ich w układzie katalitycznym z trietyloaminą umożliwiło uzyskanie produktów o wymaganej zawartości  $\text{CH}_2\text{O}$  ( $<0,1\%$ ) oraz sumarycznej zawartości fenolu i hydroksymetylofenoli ( $\sum(\text{PhHMP}) < 30\%$ ) i jednocześnie charakteryzujących się odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi i aplikacyjnymi (mieszczącymi się w wymaganych zakresach).
5. W ramach badań kinetycznych dla syntez biegnących z udziałem katalizatorów aminowych jak również tych z udziałem układów katalitycznych wyznaczono stałe szybkości reakcji. We wszystkich przypadkach uzyskano liniowe zależności (współczynniki korelacji  $R > 0,99$ ) wartości całki od czasu syntezy (współczynnik kierunkowy równań stanowił stałą szybkości reakcji) charakteryzujące się bardzo wysokimi współczynnikami determinacji ( $R^2 > 98,0\%$ ), co świadczy o tym, iż zaprezentowany w pracy uproszczony sposób wyliczeń stałych szybkości z wysoką dokładnością opisuje kinetykę reakcji syntezy żywic w obecności katalizatorów aminowych i układów katalitycznych. Na podstawie danych eksperymentalnych wyznaczono również współczynniki ogólnego równania opisującego ubytki stężeń fenolu oraz formaldehydu w funkcji czasu dla syntez biegnących z udziałem katalizatorów aminowych oraz dwuskładnikowych układów katalitycznych. We wszystkich przypadkach uzyskano bardzo wysokie współczynniki determinacji ( $R^2 \geq 99,7\%$ ), co świadczy o tym, iż przyjęty model z bardzo dużą dokładnością opisujące przebiegi ubytków stężeni fenolu i formaldehydu w czasie

- syntez z katalizatorami aminowymi i dwuskładnikowymi układami katalitycznymi (TEA + druga amina). Ponadto określono przebiegi zmian stężeń poszczególnych hydroksymetylofenoli w czasie syntez z udziałem katalizatorów aminowych i dwuskładnikowych układów katalitycznych.
6. Określono wpływ struktury katalizatorów aminowych (ilości grup aminowych i ich rzędowości, długości i budowy łańcucha węglowego) na przebieg i kinetykę reakcji (stałe szybkości reakcji). W przypadku diamin różniących się długością łańcucha węglowego pomiędzy terminalnymi grupami aminowymi, stwierdzono, iż wartość stałej szybkości reakcji maleje wraz ze wzrostem liczby grup  $\text{CH}_2$  w łańcuchu węglowym aminy ( $k_{1,2\text{-EDA}} > k_{1,3\text{-DPA}} > k_{1,6\text{-HDA}}$ ). Dla badanych katalizatorów diaminowych (zawierających 6 atomów węgla) zaobserwowano, iż stała szybkości reakcji jest najniższa w przypadku zastosowania katalizatorów zawierających w swej strukturze 1-rzędowe grupy aminowe. W przypadku katalizatorów aminowych różniących się ilością grup aminowych (zawierających 2, 3 i 4 grupy aminowe) można wysnuć ogólny wniosek, iż stała szybkości reakcji rośnie wraz ze wzrostem ilości tych grup w strukturze katalizatora. Dla badanej grupy katalizatorów nie znaleziono prostej korelacji (zależności) pomiędzy wartościami  $\text{pK}_a$  amin a uzyskiwanymi stałymi szybkości reakcji biegnących z ich udziałem.
7. W przypadku zastosowanych układów katalitycznych określono ich wpływ (synergiczny, konkurencyjny, antagonistyczny) na przebieg i kinetykę reakcji (stałe szybkości reakcji). W większości przypadków analizowanych, dwuaminowych układów katalitycznych (TEA + druga amina) uzyskano efekt synergiczny tj. wzrost stałej szybkości reakcji w porównaniu do stałych uzyskanych dla syntez katalizowanych wyłącznie przez te aminy (będące składnikiem układów katalitycznych). Tylko w przypadku trzech badanych układów katalitycznych tj. zawierających w swym składzie N,N'-dietyloetylenodiaminę, N,N-dimetylodipropylenotriaminę oraz dipropylenotriaminę zaobserwowano działanie antagonistyczne lub konkurencyjne tj. spadek stałej szybkości reakcji w porównaniu do stałych uzyskanych dla syntez biegnących z udziałem wyłącznie tych katalizatorów.

8. W przypadku syntez z udziałem dwóch układów katalitycznych tj. TEA + dietylenotriamina i TEA + trietylenotetraamina uzyskano żywice rezolowe o wymaganych właściwościach aplikacyjnych i równocześnie niskiej zawartości formaldehydu ( $<0,1\%$ ) oraz fenolu ( $<10\%$ ) i jego pochodnych hydroksymetylowych ( $<20\%$ ). Ze względu na przystępną cenę składnika bazowego układów katalitycznych tj. TEA można mieć nadzieję na zastosowanie tych układów żywic rezolowych w skali przemysłowej.
9. W pracy połączono badania podstawowe z badaniami stosowanymi, których wyniki znalazły już zastosowanie w skali przemysłowej, mianowicie wyniki badań kinetycznych wykorzystane zostały przez inżynierów (na etapie tworzenia bilansów ciepła i założeń dla konstrukcji reaktorów i układów chłodzących) podczas projektowania powstającej instalacji żywic rezolowych w firmie Pfeiderer Silekol sp. z o. o. Wiedza ta również, ze względu na efekty energetyczne obserwowane podczas syntezy żywic rezolowych, ma niebagatelne znaczenie dla względów bezpieczeństwa procesu.
10. Po uruchomieniu instalacji wyniki badań kinetycznych umożliwią opracowanie algorytmów do automatyzacji i kontroli przebiegu procesu syntezy żywic, zapewniających uzyskanie produktów o oczekiwanych i powtarzalnych właściwościach.

## 8 DOROBEK NAUKOWY

### PUBLIKACJE:

1. M. Szemień, B. Kałędkowski, M. Cygan, S. Napiórkowski „*Stała szybkości reakcji syntezy żywic fenolowo-formaldehadowych z udziałem zasadowych katalizatorów*”, *Przem. Chem.*, **2011**, 90, 10, 1849.
2. M. Szemień, M. Cygan, B. Kałędkowski, „*Stałe szybkości reakcji syntezy żywic fenolowo-formaldehadowych otrzymywanych z udziałem katalizatorów aminowych*”, *Przem. Chem.*, **2013**, 92, 2, 154.
3. M. Szemień, M. Cygan „*Zmniejszenie zawartości pochodnych hydroksymetylowych, oksymetylenowych i metoksymetylowych fenolu w żywicach fenolowo-formaldehadowych stosowanych do otrzymywania laminatów*”, *Przem. Chem.*, **2014**, 93, 11, 1874.
4. M. Cygan, M. Szemień, S. Krompiec “*Statistical screening analysis of the chemical composition and kinetic study of phenol-formaldehyde resins synthesized in the presence of polyamines as co-catalysts*”, *PLoS One*, **2018**, 13, 5.

### WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE:

1. M. Cygan, M. Szemień „*Obniżenie zawartości niskocząsteczkowych pochodnych fenolu w żywicach fenolowo-formaldehadowych stosowanych do produkcji laminatów*”, Częstochowa, 16.09.2014, 57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem; poster.
2. Cygan, M. Szemień: „*Modelowanie składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych żywic rezolowych otrzymywanych z udziałem trietyloaminy*”, Gdańsk, 21-25.09.2015, 58. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem, poster.

### NAGRODY I WYRÓŻNIENIA:

1. Współlaureatka XVIII Edycji Konkursu Polski Produkt Przyszłości „*Żywice fenolowo-formaldehadowe do laminatów*”, Warszawa, 2015 r.
2. Stypendystka projektu „*Stypendia doktoranckie – inwestycja w kadrę naukową województwa opolskiego*” współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach EFS, w latach 2013-2014, 2014-2015.

#### PATENTNY I ZGŁOSZENIA PATENTOWE:

1. Szemień M., Kałędkowski B., Cygan M., Fila J., Bieniek G., Łoziński B., „*Kompozycja do wytwarzania tworzyw spienionych*”, ICSO "BLACHOWNIA", patent polski, PL 218616, 03.06.2014.
2. Szemień M., Kałędkowski B., Cygan M., Fila J., Bieniek G., Łoziński B., „*Żywica do tworzyw spienionych*”, ICSO "BLACHOWNIA", patent polski, PL 218211, 24.03.2014.
3. Jasiński E., Kałędkowski B., Goliżewska H., Kania D., Gil J., Bieniek G., Królikowska K., Orzeł B., Łoziński B., Fila J., Cygan M., Szemień M., „*Sposób otrzymywania żywicy rezolowej do papierów ściernych*”, ICSO "Blachownia", LERG S.A. patent polski, PL 217014, 22.11.2013.
4. Rokosz G., Kałędkowski B., Szemień M., Ziobrowski A., Kacała B., Orzeł B., Bieniek G., Łoziński B., Fila J., Cygan M., „*Sposób wytwarzania kompozycji wiążącego do produkcji papierów filtracyjnych*”, ICSO "Blachownia", LERG S.A., patent polski, PL 223017, 03.11.2015.
5. Kałędkowski B., Jasiński E., Szemień M., Goliżewska H., Kania D., Gil J., Bieniek G., Łoziński B., Fila J., Cygan M., „*Sposób otrzymywania żywicy rezolowej do laminatów ściernych*”, ICSO "Blachownia", LERG S. A. patent polski, PL 218510, 19.05.2014.
6. Kałędkowski B., Jasiński E., Szemień M., Ziobrowski A., Goliżewska H., Kania D., Gil J., Bieniek G., Łoziński B., Fila J., Cygan M., „*Sposób syntezy żywicy fenolowo-formaldehydowej do produkcji laminatów drzewnych*”, ICSO "Blachownia", LERG S.A., patent polski, PL 220137, 17.12.2014.
7. B. Kałędkowski, G. Rokosz, S. Gucwa, M. Szemień, Grażyna B., J. Fila, B. Kacała, T. Masłowska, B. Łoziński, Cygan M., „*Sposób otrzymywania modyfikowanej żywicy rezolowej*”, zgłoszenie patentowe, P.418897, 28.09.2016.
8. Szemień M., Cygan M., Kałędkowski B., Jasiński E., Skowronek M., Goliżewska H., Kania D., Gil J., Bieniek G., Łoziński B., Fila J., Królikowska K., Orzeł B., „*Sposób otrzymywania żywicy fenolowej*”, zgłoszenie patentowe, P. 422010, 24.06.2017.

## WDROŻENIA DO PRAKTYKI PRZEMYSŁOWEJ (WSPÓŁAUTOR)

1. Technologia produkcji żywicy Fenoplast L-13, 01.04.2011r., LERG S.A.
2. Technologia produkcji żywicy Fenoplast PF-117, 01.07.2011r., LERG S.A.
3. Technologia produkcji żywicy Fenoplast 749B, 01.07.2011r., LERG S.A.
4. Technologia produkcji żywicy Fenoplast 749 H0-1, 21.12.2011r., LERG S.A.
5. Technologia produkcji żywicy Fenoplast PF-11, 01.04.2012r., LERG S.A.
6. Technologia produkcji żywicy Fenoplast LF-650, 01.07.2012r., LERG S.A.
7. Technologia produkcji żywicy Fenoplast LF-600, 01.07.2012r., LERG S.A.
8. Technologia produkcji żywicy Fenoplast PF-127, 20.06.2012r., LERG S.A.
9. Technologia produkcji żywicy Fenoplast PF-107 i Fenoplast PF-107/1, 01.01.2011r., LERG S.A.
10. Technologia produkcji żywicy Fenoplast L-33, 27.12.2012r., LERG S.A.
11. Technologia produkcji żywicy Fenoplast PF-87, 20.12.2012r., LERG S.A.
12. Technologia produkcji żywicy Fenoplast PF-147, 30.09.2013r., LERG S.A.
13. Technologia produkcji żywicy Fenoplast PF-47, 30.09.2013r., LERG S.A.
14. Technologia produkcji żywicy Fenoplast PF-97, 23.12.2013r., LERG S.A.
15. Technologia produkcji żywicy Fenoplast LF-550, 23.12.2013r., LERG S.A.
16. Technologia produkcji żywicy Fenoplast PF-14, 01.07.2014r., LERG S.A.
17. Technologia produkcji żywicy Fenoplast PF-390, 30.12.2014r., LERG S.A.
18. Technologia produkcji żywicy Fenoplast PF-400, 30.12.2014r., LERG S.A.
19. Technologia produkcji benzylofenolu, 30.12.2014r., LERG S.A.
20. Technologia produkcji żywicy Rezol PGN, 30.12.2015r., LERG S.A.
21. Technologia utylizacji paraformaldehydu, 21.12.2016r., PFL Silekol Sp. z o.o.

## 9 BIBLIOGRAFIA

1. K. Hirano, M. Asami, *React. Funct. Polym.*, **2013**, 73, 256–269.
2. L. Pilato, *React. Funct. Polym.*, **2013**, 73, 270–277.
3. Z. Yi, J. Zhang, S. Zhang, Q. Gao, J. Li, W. Zhang, *Polymers*, **2016**, 8, 159.
4. L. Pilato, **2010**, Phenolic Resins: A Century of Progress, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
5. A. Gardziella, L. A. Pilato, A. Knop, **2010**, Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
6. M. Szemień, B. Kaładkowski, M. Cygan, S. Napiórkowski, *Przem. Chem.*, **2011**, 90, 10, 1849-1853.
7. M. Szemień, M. Cygan, B. Kaładkowski, *Przem. Chem.*, **2013**, 92, 2, 154-157.
8. E. Linak, U. Buchholz, A. Kishi, M. Guan, **2014**, Chemical Economics Handbook: Phenolic Resins, IHS Chemical.
9. M. Szemień, M. Cygan, *Przem. Chem.*, **2014**, 93, 11, 1974-1877.
10. M. Pośniak, E. Kozieł, A. Jeżewska, *Bezpieczeństwo pracy, nauka i praktyka*, **2000**, 3, 8-11.
11. M. Cygan, M. Szemień, S. Krompiec, *PLoS One*, **2018**, 13, 5, art. no. e0195069.
12. N. Gabilondo, M. Larranaga, C. Pena, M. A. Corcuera, J. M. Echeverria, I. Mondragon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 102, 2623-2631.
13. L. Taohong, C. Ming, J. Liang, X. Xiaoguang, D. Guanben, *Polymers*, **2017**, 9, 2, 45.
14. J. Carvajal, D. Byrne, **2014**, Chemical Economics Handbook: Phenol, IHS Chemical.
15. World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 71, Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide, **1999**, Lyon.
16. U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) on Phenol, **1999**, National Center for Environmental Assessment, Washington.
17. <http://archiwum.ciop.pl/11582.html>
18. P. Sriram, M. Alvarado, V. Baghdjian, X. Ma, **2014**, Chemical Economics Handbook: Formaldehyde, IHS Chemical.
19. S. Kowatsch, **2010**, Formaldehyde In Pilato L . Phenolic Resins: A Century of Progress, 25-40, Berlin: Springer.



20. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air and Radiation. Report to Congress on Indoor Air Quality, **1989**, Volume II: Assessment and Control of Indoor Air Pollution.
21. International Agency for Research on Cancer, **2004**, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Vol. 88  
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol88/index.php>
22. M. Hauptmann, J. H. Lubin, P. A. Stewart, R. B. Hayes, A. Blair, *Am. J. Epidemiol.*, **2004**, *159*, 1117-1130.
23. <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014R0605&from=PL>
24. M.F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, D. Grande, P. Grenier, *Polymer*, **1996**, *37*, 8, 1363-1369
25. N. Gabilondo, M. Larrañaga, C. Peña, M. A. Corcuera, J. M. Echeverría, I. Mondragon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, *102*, 3, 2623-2631.
26. G. Astarloa, Ph.D. Thesis, **1999**, Euskal Herriko Unibertsitatea.
27. J. Li, W. Zhu, J. Zhang, S. Zhang, Q. Gao, W. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, *136*, 12, 47229.
28. N. Kamo, J. Tanaka, T. Kondo, M. Higuchi, M. Morita, *J. wood Sci.*, **2006**, *52*, 325-332.
29. H. G. Peer, *Rec. Trav. Chim.*, **1959**, *78*, 851.
30. H. G. Peer, *Rec. Trav. Chim.*, **1960**, *79*, 8, 825-835.
31. B. Kaledkowski, J. Hetper, *Polymer*, **2000**, *41*, 1679-1684.
32. G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverría, I. Mondragon, *Polymer*, **1999**, *40*, 5873-5878.
33. J. E. Shafizadeh, S. Guionnet, M. S. Tillman, J. C. Seferis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, *73*, 4, 505-514.
34. M. Szemień, B. Kałędkowski, B., T. Skórka, S. Napiórkowski, *Przem. Chem.*, **2010**, *89*, 1, 45-49.
35. H. Dodiuk, S. H. Goodman, **2014**, Phenol-Formaldehydes, In Handbook of Thermoset Plastics, 3rd Ed., Elsevier.
36. A. Pizzi, **1994**, Advanced Wood Adhesive Technology, 89-151, Marcel Dekker Inc., New York.
37. A. Knop, L. A. Pilato, **1985**, Phenolic resins: chemistry, applications and performance - future directions, Springer-Verlag, Berlin.
38. P. W. Kopf, E. R. Wagner, *J. Polymer Sci.*, **1973**, *11*, 5, 939-960.

39. A. Zinke, F. Hanus, *Monatsh. Chem.*, **1948**, 78, 311 .
40. K. Hultzs, *Chem. Ber.*, **1949**, 82, 16.
41. K. Eller, E. Henkes, R. Rossbacher, H. Höke, **2000**, Amines Aliphatic, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
42. J. G. Speight, **2016**, Environmental Organic Chemistry for Engineers.
43. A. L. Wilson, *Ind. Eng. Chem.*, **1935**, 27, 8, 867–871,
44. H. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 20, 5441–5444.
45. I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 3, 1019-1028.
46. J. A. Brydson, **1999**, Phenolic Resins, In *Plastics Materials*, pp. 635-666, 7th ed. Butterworth Heinemann.
47. D. Stoye, W. Freitag, **1996**, Resin for Coatings: Chemistry, Properties and Applications, pp. 123, Hanser Verlag.
48. A. Bayer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1872**, 5, 25, 1095.
49. E. ter Meer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1874**, 7, 2, 1200–1203.
50. P. J. T. Morris, *J. Chem. Educ.*, **1988**, 65, 11.
51. L. Ledderer, *J. Prakt. Chem.*, **1894**, 50, 223.
52. O. Manasse, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1894**, 27, 2, 2409- 2413,
53. L. Blumer, **1902**, DE-PS, 172877.
54. A. Knop, W. Scheib, **1979**, Chemistry and Application of Phenolic Resins, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
55. L. H. Baekeland, **1909**, U.S. Papents 852.
56. L. H. Baekeland, **1909**, U.S. Papents 939, 966.
57. L. H. Baekeland, *J. Ind. Eng. Chem.*, **1913**, 6, 506.
58. L. H. Baekeland, **1907**, U.S. Patent 942, 699.
59. L. H. Baekeland, *J. Ind. Eng. Chem.*, **1909**, 1, 3, 149-161
60. L. H. Baekeland, *J. Ind. Eng. Chem.*, **1912**, 4, 10, 737-743.
61. <https://www.acs.org/content/dam/acsorg/education/whatischemistry/landmarks/bakelite/the-bakelizer-commemorative-booklet.pdf>
62. Brown A., *Plastics*, **1925**, 1, 17, 28–29.
63. Cover Illustration, *Plastics*, **1925**, 1.
64. A. C. Tate, *Plastics*, **1925**, 1, 2, 53.
65. A. Bachman, T. Berty, Aminoplaste, *VEB Verlag*, Leipzig **1970**.

66. A. Bachman, K. Müller, Phenoplaste, *VEB Verlag*, Leipzig **1973**.
67. W. Szlezzyngier, **1998**, Tworzywa sztuczne: chemia, technologia wytwarzania, właściwości, zastosowanie, t. 1, 2, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów.
68. D. Żuchowska, **1995**, Polimery konstrukcyjne. WNT, Warszawa.
69. H. Emmingar, K. H. Decker, **1988**, Kunststoffhandbuch, Duroplaste, t. 10, Carl Hanser Verlag, München – Wien.
70. R. Sikora, **1991**, Tworzywa wielkocząsteczkowe: Rodzaje, właściwości i struktura, Wydawnictwa Uczelniane, Lublin.
71. W. Parthum, *Plaste und Kautschuk*, **1975**, 4, s. 334.
72. K. Hirano, M. Asami, *React. Funct. Polym.*, **2013**, 73, 256–269.
73. W. Hesse, **2002**, Phenolic Resins, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim.
74. P. W. Kopf, **2000**, Phenolic Resins Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed. New York: Wiley.
75. E. Linak, U. Buchholz, A. Kishi, M. Guan, **2014**, Chemical Economics Handbook: Phenolic Resins, IHS Chemical.
76. Lewis G., Director Wood Products RISI, **2007**, Wood Products Markets React to Weak Residential Construction, FPS International Convention.
77. Lewis G., Director Wood Products RISI, **2008**, North American Wood Panel Forecast,  
[http://www.risiinfo.com/Marketing/forecasts/Excerpts/na\\_wood\\_panels.pdf](http://www.risiinfo.com/Marketing/forecasts/Excerpts/na_wood_panels.pdf).
78. W. Heep, B. J. Gomez, **2008**, Protein modified resol resins for the low formaldehyde emissions panels, 9th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium.
79. [http://www.woodweb.com/knowledge base/Bonding with Radio Frequency Heating.html](http://www.woodweb.com/knowledge_base/Bonding_with_Radio_Frequency_Heating.html).
80. S. Sarkar, B. Adhikari, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2000**, 14, 1179–1193.
81. C. N. Cone, J. M. Steinberg, **1975**, US 3905921.
82. B. D. Park, B. Riedl, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 77, 4, 841–851.
83. A. Pizzi, K. L. Mittal, **2003**, Handbook of adhesive technology, Ed. Marcel Dekker, New York.
84. C. Zhao, A. Pizzi, A. Kühn, S. Garnier S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 77, 2, 249–259.
85. M. G. Kim, C. Watt, C. R. Davis, *J. Wood Chem. Technol.*, **1996**, 16, 21–29.

86. EPRI Center for Materials Production: Industry Segment Profile, Composites,  
<http://www.energy.ca.gov/process/pubs/composites.pdf>
87. History of the Composites Industry and Market Overview:  
<http://www.acmanet.org/consumers/history.cfm>
88. JEC: Structure and Dynamics of the Global Composites Industry. Global Market and Technology News 2006–2008.  
[http://www.adcom.org.uk/PDF/global\\_market/Report\\_1.pdf](http://www.adcom.org.uk/PDF/global_market/Report_1.pdf)
89. T. H. Hou, J. M. Bai, J. M. Baughman, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **2006**, 25, 5.
90. Proceedings of the Asia Pacific Laminates Workshop, Shanghai, China, Ed. Kurt Fischer, February 27–28 **2003**.
91. J. Zheng, **2007**, US Patent 0102108 A1.
92. H. J. Lubisch, *Plaste und Kautschuk*, **1980**, 9, s. 501.
93. H. J. Lubisch, B. Fielitz, *Plaste und Kautschuk*, **1988**, 10, s. 391.
94. V. Walther, *Plaste und Kautschuk*, **1986**, 10, s. 376.
95. A. Piątek, **1989**, Otuliny izolacyjne ze spienionych termoutwardzalnych żywic fenolowo–formaldehadowych, „Tworzywa utwardzalne. Właściwości, przetwórstwo, zastosowanie”, Częstochowa.
96. J. Briggs, T. Giese, **2007**, The Abrasives Industry in Europe and North America. Materials Technology Publications.
97. T. Wrona, **1989**, Wpływ napełniaczy termoplastycznych na zużycie kompozytów na bazie fenoplastów. „Tworzywa utwardzalne. Właściwości, przetwórstwo, zastosowanie”, Częstochowa.
98. A. L. Zajcew, P. W. Sysojew, **1989**, Fizyko–chemiczne procesy zużycia materiałów kompozytowych na bazie spoiw fenolowych. „Tworzywa utwardzalne. Właściwości, przetwórstwo, zastosowanie”, Częstochowa.
99. H. Jasińska, M. Dębski, **1994**, Termoutwardzalne kompozycje wiążące dla odlewnictwa. „Postęp w przetwórstwie tworzyw utwardzalnych”, Częstochowa.
100. J. Malczewski, R. Steller, *Prace naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej*, **1975**, 19, s. 21.
101. E. Bindernagel, **1983**, Molding sands and molding processes in foundry engineering, Giesserei-Verlag, Dusseldorf.
102. R. Weiss, **1984**, Raw materials for molds, their occurrence, properties, testing and opportunities for use, Giesserei-Verlag, Dusseldorf.

103. R. Weiss, **1982**, Ohmann's Enzyklopadie der Technischen Chemie, vol. 21, Chemie, Weinheim.
104. L. Cobos, A. Gardziella, A. Kwasniok, *Giesserei-Erfahrungsaustausch*, **1995**, 6, 219-227.
105. 42<sup>nd</sup> Census of World Casting Production -2007, Modern Casting, **2008**, 24-27.
106. P. M. Toussaint, **2000**, U.S. Patent 6015846.
107. S. Jhaveri, **2003**, U.S. Patent 6509392.
108. D.M. Trinowski, *Transactions of the American Foundry Society*, **1999**, 107, 51-57.
109. A. Serghini, **2005**, Structurally Modified Cold-Box Systems with Improved Properties, Huttenes-Albertus, Dusseldorf, Germany.
110. A. Serghini, **2001**, Reduction of Foundry Odour Emissions by Use of New Generations of Organic Binders, Huttenes-Albertus, Dusseldorf, Germany.
111. V. Coppock, Kingspan Holdings Ltd., World patent WO2006/067775A1.
112. V. K. Rangari, T. A. Hassan, Y. Zhou, H. Mahfuz, S. Jeelani, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 103, 1, 308-314.
113. W. Schönthaler, *Plastverarbeiter*, **1990**, 9, s. 146.
114. S. C. Ellis, P. R. Steiner, *Wood Fiber Sci.*, **1991**, 23, 1, 85-97.
115. D. D. Werstler, *Polymer*, **1986**, 27, 750-756.
116. P. Christjanson, T. Pehk, J. Paju, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, **2010**, 59, 3, 225-232.
117. M. Lindquist, D. Valdez, **2008**, LC-MS of phenolic resins. Unpublished work Georgia-Pacific LLC.
118. M. F. Drumm, J. R. LeBlanc, **1972**, In step-growth polymerizations, Marcel Dekker, New York.
119. B. Vollmert, **1973**, Polymer Chemistry, Berlin, Heidelberg, New York Springer.
120. M. Dunky, *Macromol. Symp.*, **2004**, 17, 417-429.
121. M. F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, D. Gande, P. Grenier, D. Bedel, *Polymer*, **1996**, 37, 1363-1369.
122. L. B. Manfredi, O. Osa, N. G. Fernández, A. Vázquez, *Polymer*, **1999**, 40, 3867-3875.
123. G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverría, A. Vázquez, I. Mondragon, *Polymer*, **2000**, 41, 3311-3315.

124. G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverría, C. C. Riccardi, I. Mondragon, *Polymer*, **2002**, *43*, 2239–2243.
125. J. Monni, L. Alvila, T. T. Pakkanen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, *46*, 6916–6924.
126. A. A. Zsavitsas, *Am. Chem. Soc. Div. Org.*, **1966**, *26*, 93.
127. A. A. Zsavitsas, R. D. Beaulieu, *Am. Chem. Soc. Div. Org.*, **1967**, *27*, 100.
128. J. F. Walker, **1964**, Formaldehyde, ACS Monograph No. 159, 3 ed., New York Reinhold Publ. Co.
129. P. W. Kopf, E. R. Wagner, *J. Polymer Sci.*, **1973**, *11*, 5, 939-960.
130. A. Zinke, *J. Appl. Chem.*, **1951**, *1*, 257.
131. K. Hultzs, *Kunststoffe*, **1947**, *37*, 205.
132. K. Hultzs, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1941**, *74*, 898.
133. K. Hultzs, *Angew. Chem. A*, **1948**, *60*, 179.
134. H. von Euler, E. Adler, J. O. Cedwall, *Ark. Kemi. Min. Geol.*, **1941**, 14 A.
135. H. von Euler, E. Adler, J. O. Cedwall, O. Törnngren, *Ark. Kemi. Min. Geol.*, **1942**, 15A.
136. N. J. L. Megson, **1958**, Phenolic Resin Chemistry, Butterworths Publications Ltd, London.
137. R. W. Martin, **1956**, The Chemistry of Phenolic Resins. New York: J. Wiley.
138. L. M. Yeddanapalli, D. J. Francis, *Macromol. Chem.*, **1962**, *55*, 74–86.
139. D. J. Francis, L. M. Yeddanapalli, *Macromol. Chem.*, **1969**, *125*, 119–125.
140. R. W. Lenz, **1967**, Organic Chemistry of Synthetic High Polymers, London Interscience.
141. N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood, D. C. Iffland, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 7269.
142. N. J. L. Megson, S. H. Hollingdale, *J. Appl. Chem.*, **1955**, *5*, 616.
143. R. T. Jones, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **1983**, *21*, 6, 1801–1817.
144. M. Higuchi, T. Urakawa, M. Morita, *Polymer*, **2001**, *42*, 4563–4567.
145. M. Higuchi, T. Yoshimatsu, T. Urakawa, M. Morita, *Polym. J.*, **2001**, *33*, 799–806.
146. N. Kamo, M. Higuchi, T. Yoshimatsu, Y. Ohara, M. Morita, *J. Wood Sci.*, **2002**, *48*, 491–496.
147. N. Kamo, M. Higuchi, T. Yoshimatsu, Y. Ohara, M. Morita, *J. Wood Sci.*, **2004**, *50*, 68–76.
148. N. Kamo, H. Okamura, M. Higuchi, M. Morita, *J. Wood Sci.*, **2004**, *50*, 236–241.

149. N. Kamo, J. Tanaka, M. Higuchi, T. Kondo, M. Morita, *J. Wood Sci.*, **2006**, 52, 4, 325–330.
150. B. Strzemieska, A. Voelkel, J. Zieba-Palus, T. Lachowicz, T., *J. Chromatogr. A*, **2014**, 1359, 255–261.
151. T. Li, M. Cao, J. Liang, X. Xie, G. Du, *Polymers*, **2017**, 9, 2, 45.
152. G. Astarloa-Alerbe, J. M. Echeverria, J. L. Egiburu, M. Ormaetxea, I. Mondragon, *Polymer*, **1998**, 39, 14, 3147-3153.
153. G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverría, M. D. Martin, I. Mondragon, *Polymer*, **1998**, 39, 15, 3467-3472.
154. J. I. de Jong, *Rec. Trav. Chim.*, **1953**, 72, 497.
155. J. H. Freemann, C. W. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 2080-2087.
156. K. C. Eapen, L. M. Yeddanapalli, *Makromol. Chem.*, **1968**, 119, 4.
157. T. Minami, T. Ando, *J. Chem. Soc. Jpn. Indus. Chem.*, **1956**, 59, 668.
158. I. Poljanšek B. Likozar M. Krajnc, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 106, 2, 878-888.
159. K. Mańczak, **1976**, Technika Planowania Eksperymentu, WNT, Warszawa.
160. Z. Polański, **1984**, Planowanie doświadczeń w technice, PWN, Warszawa.
161. R. A. Fisher, **1935**, The Design of Experiments, Oliver & Boyd, Edinburgh.
162. J. Braszczyński, **1992**, Podstawy badań eksperymentalnych, PWN, Warszawa.
163. A. M. Dean, D. Voss, **2000**, Design and Analysis of Experiments, Springer Science & Business Media.
164. B. Bochentyn, B. Kusz, *Laboratoria, Aparatura, Badania*, **2015**, 2, 9.
165. K. Poch, *Przegląd Spawalnictwa*, **2012**, 84, 2, 41-48.
166. M. Korzyński, 2006, Metodyka eksperymentu, WNT, Warszawa.
167. E. Rafajłowicz, **2005**, Optymalizacja Eksperymentu z Zastosowaniami w Monitorowaniu Jakością Produkcji, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
168. J. Braszczyński, **1989**, Teoria eksperymentu technologicznego. Projektowanie, wykonanie i opis eksperymentu, Wydawnictwa Politechniki Częstochowskiej.
169. A. C. Atkinson, A. N. Donev, **1992**, Optimum Experimental Designs, Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford.
170. T. P. Ryan, **2007**, Modern Experimental Design, John Wiley & Sons.
171. Toutenburg, Helge, Shalabh, **2009**, Statistical Analysis of Designed Experiments, Springer-Verlag New York.

172. Electronic Statistics Textbook, Statsoft Inc.,  
<http://www.statsoft.pl/textbook/stathome.html>
173. Pham H. (ed), **2006**, Handbook of Engineering Statistics, Springer-Verlag New York.
174. D. C. Montgomery, **2017**, Design and Analysis of Experiments, 9<sup>th</sup> Ed, John Wiley & Sons.
175. D. C. Montgomery, G. C. Runger N. F. Hubele, **2010**, Engineering Statistics, 5th ed. John Wiley & Sons.
176. S. Atthajariakul, S. Vanichsen, *Int. J. Sc. Tech.* **2001**, 6, 3.
177. S. S. Kadam, S. T. Tambe, N. D. Grampurohit, D. D. Gaikwad, *IJRPC*, **2012**, 2, 4.
178. F. Sandner, W. Dott, J. Hollande, *Int. J. Hyg. Environ. Health*, **2001**, 203, 3, 275-279.
179. S. Selim, *J. Chromatogr. A*, **1997**, 136, 2, 271-277.